

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS POR EL PROCESO SOL-GEL



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autor: Manuel Jesús Ramírez del Aguila

Tutor: Pedro José Rivero Fuente

Pamplona, 26 de Junio de 2017

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto es la obtención de superficies hidrofóbicas, mediante el proceso sol-gel, partiendo de diferentes precursores silíceos. También se estudia la optimización de los parámetros de dos métodos de recubrimiento de superficies: Dip-coating y Spray-coating. Los parámetros de estudio más importantes son: el pH (acción catalítica), tiempo de inmersión (Dip-coating), tiempo de esprayado (spray-coating) y temperatura de secado.

Para caracterizar los recubrimientos se mide el ángulo de contacto con agua (WCA), fijándose como objetivo superar los 120°. Conjuntamente se estudia la transparencia de los recubrimientos mediante el método de Ultra violeta visible, buscando obtener recubrimientos transparentes, con una transmitancia mayor que 0.9. Asimismo, se analiza la morfología superficial de los mismos mediante Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Con el empleo de nanopartículas, se han conseguido recubrimientos superhidrofóbicos con un ángulo de contacto de 161°, pero con una baja transmitancia, aparte de tener poca resistencia mecánica, careciendo de aplicación técnica. Asimismo, se ha visto que el tiempo de esprayado y la temperatura de secado, en general, repercuten de manera positiva, en cambio, el tiempo de inmersión no es un factor influyente.

PALABRAS CLAVE: Sol-gel, hidrofobicidad, recubrimientos, spray-coating, dip-coating, nanopartículas.

ABSTRACT

The aim of the present Project is the design and implementation of hydrophobic surfaces by using a wet chemical method known as sol-gel technology.

In a first step, a deep study about an adequate selection of the different metal alkoxides (silica precursors) have been performed. In a second step, the optimization of the specific parameters has been also evaluated for two different deposition techniques such as dip-coating and spray-coating. The most important parameters of study were the pH (catalytic action), immersion time (Dip-coating), spray-coating time and drying temperature. In order to characterize the surface coatings, several techniques have been employed such as water contact angle (WCA), UV-Vis spectra and Atomic Force Microscopy (AFM).

Finally, the experimental results corroborate that the use of silica nanoparticles make possible the design of superhydrophobic surfaces ($\text{WCA} = 161^\circ$), although the transmittance values or mechanical resistance are lower. In addition, it has been found that the spray time and the drying temperature play a key and positive role in the final hydrophobic behavior in comparison with the immersion time.

KEYWORDS: Sol-gel, hydrophobicity, coatings, spray-coating, dip-coating, nanoparticles.

MEMORIA

ÍNDICE GENERAL

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 5 |
| 1.1 | INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| 1.2 | OBJETIVOS..... | 5 |
| 2 | CONCEPTOS IMPORTANTES DE HIDROFOBICIDAD..... | 7 |
| 2.1 | Energía libre superficial de un sólido..... | 7 |
| 2.2 | Rugosidad superficial | 7 |
| 2.3 | Ángulo de contacto estático | 8 |
| 3 | SÍNTESIS TEÓRICA DEL PROCESO SOL-GEL | 9 |
| 3.1 | Introducción al proceso Sol-gel..... | 9 |
| 3.2 | Etapas del proceso Sol-gel | 10 |
| 3.3 | Ventajas y limitaciones..... | 13 |
| 3.4 | Método de Dip-coating | 14 |
| 3.5 | Método de Spray-coating..... | 15 |
| 3.6 | Resumen | 16 |
| 4 | INSTRUMENTACIÓN Y MATERIALES | 17 |
| 4.1 | Rotatory-coater | 17 |
| 4.2 | Spray-coater | 17 |
| 4.3 | Agitador magnético..... | 18 |
| 4.4 | pH-metro digital..... | 18 |
| 4.5 | Medidor óptico de ángulos de contacto (KSV CAM100) | 19 |
| 4.6 | Horno | 19 |
| 4.7 | Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible | 20 |
| 4.8 | Sustratos..... | 20 |
| 4.9 | Máquina de agua ultrapura | 21 |
| 4.10 | Microscopio de Fuerza atómica (Veeco Innova) | 21 |
| 5 | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 23 |
| 5.1 | Preparación de “soles” | 23 |
| 5.1.1 | Preparación de “soles” para la parte I..... | 23 |
| 5.1.2 | Preparación de “soles” para la parte II..... | 25 |
| 5.2 | Dip-coating..... | 26 |
| 5.2.1 | Dip-coating para la parte I | 26 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.2.2 | Dip-coating para la parte II | 27 |
| 5.3 | Spray-coating | 27 |
| 5.4 | Secado | 28 |
| 5.5 | Medida de ángulos de contacto..... | 28 |
| 5.6 | Espectroscopia UV-Vis | 29 |
| 6 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LA PRIMERA PARTE | 31 |
| 6.1 | Portas de vidrio recubiertas..... | 31 |
| 6.2 | Ángulos de contacto | 33 |
| 6.2.1 | Resultados para un día de síntesis | 33 |
| 6.2.2 | Resultados para una semana de síntesis..... | 40 |
| 6.3 | Espectroscopia UV-Vis | 49 |
| 7 | CONCLUSIONES PRIMERA PARTE Y BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS | 51 |
| 7.1 | CONCLUSIONES PRIMERA PARTE | 51 |
| 7.2 | BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS | 52 |
| 8 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LA SEGUNDA PARTE | 55 |
| 8.1 | Portas de vidrio recubiertas..... | 55 |
| 8.2 | Ángulos de contacto | 58 |
| 8.2.1 | Ángulos de contacto para MTMS | 58 |
| 8.2.2 | Ángulos de contacto para MTMS+FAS | 61 |
| 8.2.3 | Ángulos de contacto con nanopartículas | 64 |
| 8.3 | Espectroscopia UV-Vis | 70 |
| 8.3.1 | Transmitancia para MTMS | 71 |
| 8.3.2 | Transmitancia para MTMS+FAS | 72 |
| 8.3.3 | Transmitancia para MTMS+FAS+nanopartículas | 73 |
| 8.4 | Rugosidad superficial | 73 |
| 8.4.1 | Imágenes de AFM | 74 |
| 8.4.2 | Rugosidades superficiales..... | 77 |
| 9 | CONCLUSIONES | 79 |
| 10 | PERSPECTIVA FUTURA | 81 |

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad los recubrimientos hidrofóbicos tienen una rama de investigación propia, debido a que la utilidad de este tipo de superficies en aplicaciones industriales o médicas es extensa [1]. Un ejemplo de ello son los cristales “autolimpiables”, en los que los cristales se recubren de una fina capa superhidrofóbica, de forma que el agua que entra en contacto con la superficie automáticamente resbala.

Una de las posibles aplicaciones de superficies hidrofóbicas, se da en la industria aeronáutica, en la que el control del peso del aparato es muy importante. En este sentido, se considera importante la obtención de recubrimientos transparentes e hidrofóbicos, que impidan que la humedad ambiental se adhiera a la superficie exterior de las aeronaves, de manera que cuando esta ascienda y las temperaturas sean más bajas, no se formen capas de hielo que afecten al comportamiento de la aeronave, añadiendo un peso difícilmente controlable en el diseño de la misma.

La Universidad Pública de Navarra, participa del **Proyecto Helada**, en el que participan también INTA, AIN, AIMPLAS con la colaboración activa de BOEING y NT. El objetivo de este es desarrollar recubrimientos superhidrofóbicos, que impidan o minimicen la formación de hielo en las superficies exteriores de aeronaves [2].

El proyecto actual se engloba dentro de la investigación del Dr. Pedro Rivero Fuente, tutor del Trabajo de fin de Grado, como miembro del equipo de investigación de la Universidad Pública de Navarra para el Proyecto Helada. Por esta razón, en este trabajo se va a estudiar la eficacia del proceso Sol-gel para obtener películas hidrofóbicas, empleando para ello diferentes precursores silíceos.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es obtener superficies hidrofóbicas, con un ángulo de contacto mayor que 120º, por el método Sol-gel y asimismo optimizar los factores que influyen en las técnicas de recubrimiento: Dip-coating y Spray coating (solo en la segunda parte).

En la primera parte del proyecto, además se analiza la influencia de la longitud de la cadena de precursores derivados del **TEOS** (tetraetoxiortosilano) en la hidrofobicidad de los recubrimientos, empleando precursores con distintos grupos organofuncionales [3].

En la segunda parte del proyecto se va a comparar el Dip-coating y el Spray-coating. En este sentido, para cada método se buscarán las condiciones óptimas de las variables de cada proceso, estableciendo para cada una de ellas dos niveles. Para el caso del Dip-coating, las variables son: pH, tiempo de inmersión y temperatura de secado. Para el Spray-coating, serán: el pH, tiempo de esprayado y temperatura de secado.

Por otro lado, se busca tener recubrimientos que sean los más transparentes y uniformes posibles, con una **transmitancia** mayor que 0.9. Para ello se utilizará el método de Ultravioleta-visible.

2 CONCEPTOS IMPORTANTES DE HIDROFOBICIDAD

Buscando una mejor comprensión del proceso de fabricación de recubrimientos hidrofóbicos, se considera necesario explicar los siguientes conceptos que influyen en el comportamiento de los mismos:

2.1 Energía libre superficial de un sólido

La **energía libre superficial** es el trabajo que se necesita para incrementar el área de una sustancia en una unidad de superficie. Cuanto mayor sea esta, mayor será la fuerza que hace que una gota de líquido se adhiera al sólido. Por lo tanto, cuanto menor sea la fuerza, mayor será la hidrofobicidad de la superficie [4,5].

2.2 Rugosidad superficial

La **rugosidad superficial** es la medida del conjunto de irregularidades que posee una superficie. La rugosidad de la superficie también puede modificar la hidrofobicidad, al igual que la energía libre, pero utilizando otro mecanismo.

El concepto es el siguiente, un aumento de la rugosidad aumenta el área superficial, y por lo tanto, de la energía superficial aparente. Según la ecuación de Young, el ángulo de contacto aumenta para equilibrar el aumento de la energía superficial entre el sustrato y la gota de líquido [6].

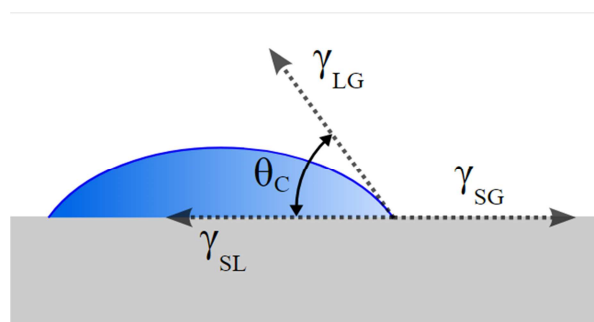


Ilustración 1: Ángulo de contacto líquido-superficie.

Ecuación de Young: $0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta_c$

Donde γ_{SV} la energía intersuperficial sólido-vapor, γ_{SL} la energía sólido-líquido, γ la energía líquido-vapor, y θ_c el ángulo de contacto.

Por otro lado, Wenzel [7] desarrolló la relación entre la rugosidad superficial y el ángulo de contacto en 1936. Esta relación se presenta a continuación:

Ecuación de Wenzel: $\cos\theta_{\text{rough}} = r \cos\theta_{\text{true}}$ [8].

Donde θ_{rough} es el ángulo de contacto aparente de la superficie rugosa, θ_{true} es el ángulo de contacto de una superficie plana con las mismas características químicas, y r es la relación entre el área real y el área proyectada.

Sin embargo, la teoría de Wenzel sólo es válida cuando el contacto entre la gota líquido y el sustrato es completo sobre toda la interfaz. Bieo et al. [9], modificaron la ecuación de Wenzel, de tal forma que se tiene en cuenta las burbujas de aire atrapadas en la interfaz. La ecuación es la siguiente:

Ecuación de Bieo: $\cos\theta_{\text{rough}} = \Phi_s (1 + \cos\theta_{\text{true}}) - 1$.

Donde Φ_s es la fracción de la superficie sólida en contacto con el líquido.

2.3 Ángulo de contacto estático

El ángulo de contacto estático se define como el ángulo que forma la superficie del sólido con la línea tangente a la superficie del líquido que se encuentra en equilibrio. En la siguiente ilustración se aclara de forma gráfica este concepto.

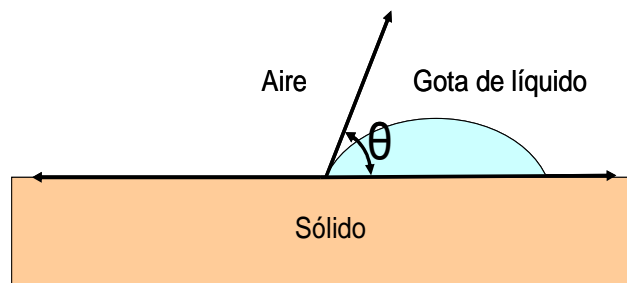


Ilustración 2: Ángulo de contacto estático.

Esta idea es la que se va a utilizar para caracterizar la hidrofobicidad de una superficie: Cuando el ángulo de contacto estático es **inferior a 90°** se dirá que la superficie es **hidrofilica**, si el ángulo de contacto es **mayor que 90°** se dirá que es **hidrofóbica**, y finalmente, si el ángulo de contacto es **mayor que 150°** la superficie se considera como **superhidrofóbica**.

3 SÍNTESIS TEÓRICA DEL PROCESO SOL-GEL

En este apartado se describen los fundamentos del proceso Sol-gel, proceso que se ha elegido para la obtención de recubrimientos hidrofóbicos.

3.1 Introducción al proceso Sol-gel

El Sol-gel consiste en un proceso químico que permite la obtención de recubrimientos vítreos y cerámicos de alta densidad a temperaturas relativamente bajas, y relativamente sencillo de llevar a cabo.

En general, los geles inorgánicos se sintetizan en disolución partiendo de un precursor silíceo, agua, disolvente (normalmente etanol o metanol) y un catalizador. El principal precursor es un alcóxido de estructura $M(OR)_n$, en concreto el $Si(OEt)_4$, más conocido como TEOS (Tetraetoxisilano). La estructura química del TEOS es la siguiente:

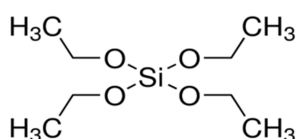


Ilustración 3: Estructura química de una molécula de TEOS [10].

Los 3 precursores que se han utilizado en esta parte son derivados del TEOS: MTES, iTES y OTES. En el caso del Trimetiletoxisilano o MTES, uno de los grupos metoxi se sustituyen por un radical metilo. Lo mismo se aplica tanto para el Isobutiltrietoxisilano, como para el Trimetoxi (octil) silano.

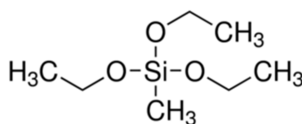


Ilustración 4: Estructura química de una molécula de Trimetiletoxisilano [11].

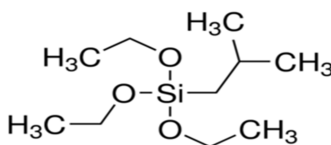


Ilustración 5: Estructura química de una molécula de Isobutiltrietoxisilano [12].

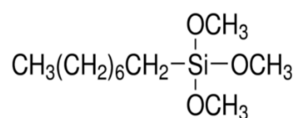


Ilustración 6: Estructura química de una molécula de Trimetoxi (octil) silano [13].

3.2 Etapas del proceso Sol-gel [14]

En el proceso sol-gel se suceden las siguientes etapas: hidrólisis, condensación, gelificación, curado y secado. Resulta de vital importancia el conocimiento de los mecanismos que gobiernan dichas etapas, así como la influencia de las variables experimentales sobre cada una de ellas, para de esta forma ser capaces de controlar las características del material final [15,16].

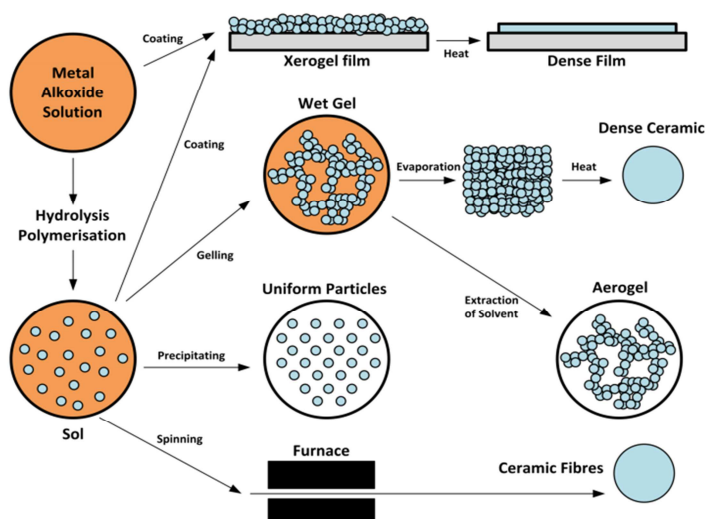


Ilustración 7: Etapas del proceso sol-gel para preparar películas, fibras, xerogeles y aerogeles [17].

a) Hidrólisis

En la reacción de hidrólisis, se reemplaza los grupos alcoxi (-OR) por grupos hidroxilos (OH) por acción de las moléculas de agua. A continuación, se da la policondensación entre grupos silanoles (Si-OH) que forman enlaces siloxánicos (Si-O-Si), produciéndose como productos secundarios agua y alcohol. El mecanismo de reacción puede llevarse en condiciones ácidas o básicas.

En medio ácido, el protón ataca al oxígeno del grupo alcoxi, modificando la distribución electrónica, y una molécula de agua ataca al átomo de silicio, que posee carga parcial positiva, desplazando al alcohol. Se forma un estado

intermedio con el silicio pentacordinado. Esta reacción es reversible con el equilibrio desplazado a la derecha. Para medio ácido, la primera hidrólisis se halla favorecida, formándose pequeños oligómeros con grupos silanoles hidrolizados y susceptibles de condensación.

En medio alcalino, el grupo hidroxilo (muy nucleófilo), ataca al átomo de silicio, que posee carga positiva, formándose un estado de transición pentacordinado, en el que tiene que perder un alcóxido para formar el producto, o perder el hidroxilo para regresar al estado de partida. Por ello, al contrario que ocurre en condiciones ácidas, en condiciones alcalinas esta etapa es el paso limitante de la reacción, ya que inicialmente se forman oligómeros poco hidrolizados.

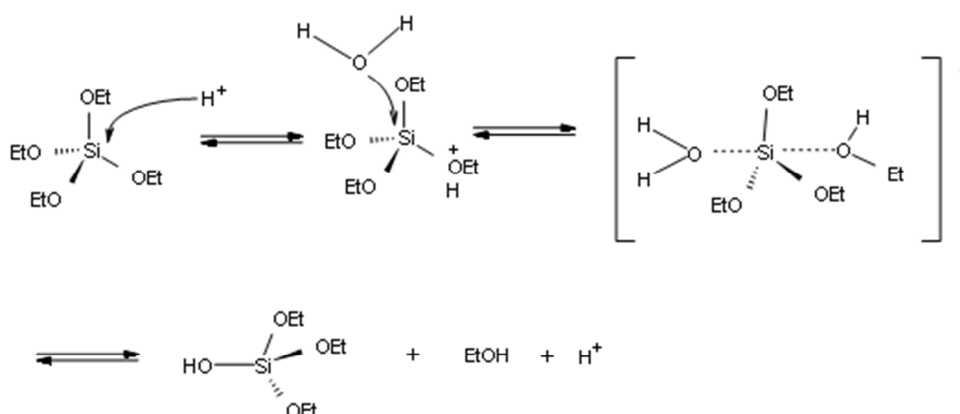


Ilustración 8: Reacciones de la etapa de hidrólisis en condiciones ácidas.

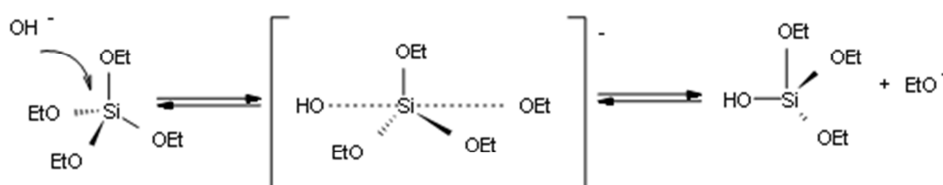


Ilustración 9: Reacciones de la etapa de hidrólisis en condiciones básicas.

b) Condensación

En esta etapa se forma un enlace siloxánico a partir de un silanol (Si-OH) y un alcoxisilano (Si-OR), o a partir de dos silanoles. Pueden generarse productos secundarios como agua o alcohol. Normalmente, la condensación ocurre antes de que la hidrólisis termine, pero variables como el pH, la relación molar agua:precursor o el catalizador utilizado, favorecen la hidrólisis, de forma que se complete antes de comenzar la condensación.

En medio ácido, se produce agua como producto secundario. El protón ataca al átomo de oxígeno de un grupo silanol, lo que provoca un aumento del carácter electrofílico del átomo de silicio. El átomo de silicio con carga parcial positiva es atacado por un grupo silanol de una molécula contigua, formándose un enlace siloxánico (Si-O-Si) liberando una molécula de agua.

En medio alcalino, se produce agua o etanol. Un hidroxilo (muy nucleófilo), quita el átomo de hidrógeno de un grupo silanol, cargando el átomo de oxígeno negativamente y liberando una molécula de agua. En una posterior etapa, el oxígeno desprotonado ataca al átomo de silicio, con carga parcial positiva, de una molécula contigua, formándose un enlace siloxánico.

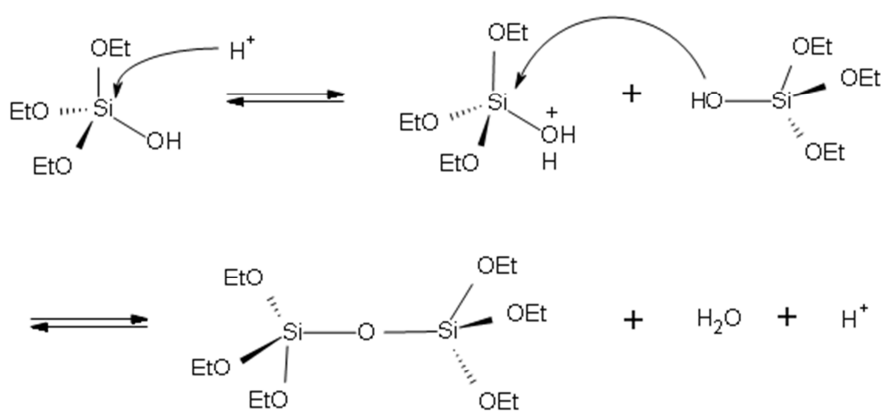


Ilustración 10: Reacciones de la etapa de condensación en condiciones ácidas.

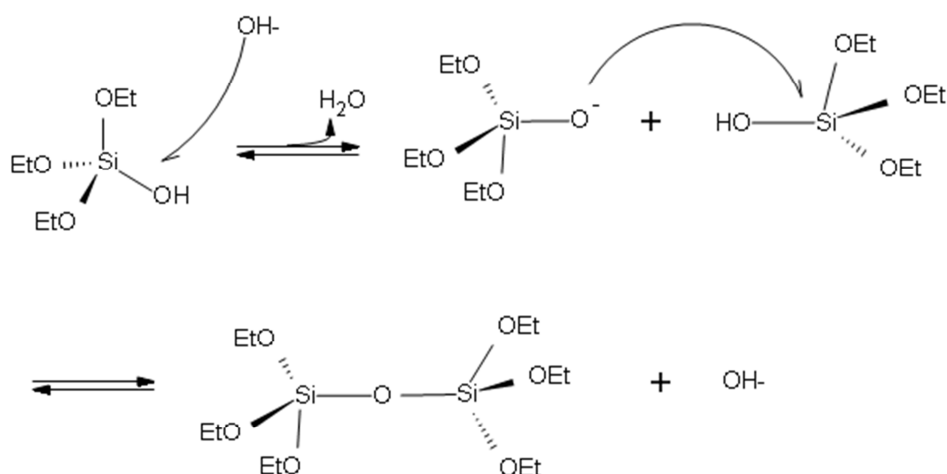


Ilustración 11: Reacciones de la etapa de condensación en condiciones básicas.

c) Gelificación

La etapa de gelificación ocurre cuando la unión entre partículas coloidales del “sol” es tan grande que aumenta bruscamente la viscosidad, de tal forma que la mezcla no fluye cuando se inclina el recipiente, pero siguen quedando muchas partículas por reaccionar inmersas en la matriz. Este momento se conoce como punto de gelificación, en el que se tiene un gel con alta viscosidad y baja elasticidad. Conforme continua la gelificación se produce reacciones de entrecruzamiento y aumenta la elasticidad. Llegados a este punto, será imposible crear películas para recubrir.

Delimitar las etapas de hidrólisis, condensación, y gelificación resulta complicado, por ello, el tiempo de gelificación corresponde al tiempo transcurrido desde que inicia la mezcla de reactivos hasta que se ha formado el gel.

d) Curado

Esta etapa, se sumerge el gel en un medio líquido, de tal forma que se favorece las reacciones de entrecruzamiento, aumentando la resistencia a la fragmentación durante el secado.

e) Secado

Si el alcogel se seca en condiciones atmosféricas, el material se denomina xerogel, pero si se aplica condiciones supercríticas, el material se denomina aerogel. En este proyecto se utilizarán condiciones atmosféricas, por lo que se obtendrán xerogeles.

En este trabajo los reactivos del proceso son: Precursores silíceos, Etanol como disolvente y medio de reacción, agua desionizada para la hidrólisis, y disoluciones de HCl y NaOH 0.1 molar como catalizadores.

3.3 Ventajas y limitaciones

Entre las ventajas que presenta este proceso se destacan:

- ✓ La temperatura presente en casi todas las etapas, salvo en el curado, generalmente a temperatura ambiente, lo cual es una ventaja frente a las temperaturas requeridas para la fusión de vidrio.
- ✓ Alto grado de homogeneidad y pureza de los recubrimientos obtenidos.

- ✓ Controlando la temperatura, la dilución del medio, y modificando químicamente los precursores, se puede controlar la velocidad de hidrólisis y condensación, así como el tamaño de las partículas, la porosidad y las características químicas del producto [18,19].
- ✓ La resistencia mecánica se modifica controlando las condiciones de curado y secado [20].
- ✓ Se pueden obtener redes poliméricas híbridas orgánicas-inorgánicas, usando precursores organometálicos con ligandos orgánicos polimerizables [21].
- ✓ Usando precursores funcionalizados se puede conseguir uniones covalentes de especies orgánicas a la estructura silícea.

Entre las limitaciones se encuentran las siguientes:

- Precio elevado de los precursores, especialmente si se trata de alcóxidos que pueden resultar sensibles a la humedad.
- Generalmente, el tiempo en que se suceden las diferentes etapas resultan más largas y complicadas que en otros procesos de síntesis.

3.4 Método de Dip-coating

Este método consiste en la inmersión de un sustrato que se quiere recubrir en la solución de “sol”, y en la extracción vertical del mismo a una velocidad controlada. Se forma de esta manera un recubrimiento muy fino de gel de sílice, ya que se da una rápida evaporación del disolvente durante la extracción del sustrato. El espesor va a depender de la viscosidad del líquido, la tensión superficial y sobre todo de la velocidad de retirada, que cuanto mayor sea esta, mayor será el espesor del recubrimiento [22].

Una vez obtenido la primera capa de recubrimiento, se puede repetir el proceso en busca de una estructura multicapa. En la siguiente figura se tienen las distintas fases del proceso: Inmersión, mantenimiento en el líquido, extracción del sustrato y secado.

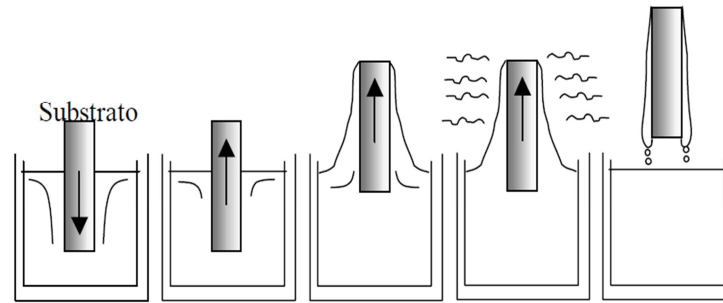


Ilustración 12: Fases del proceso de dip-coating.

3.5 Método de Spray-coating

El Spray-coating, es un método de deposición empleado para los procesos de Sol-gel y layer by layer. Consiste en la pulverización con aire a presión de disoluciones, de tal forma que se consigue una dispersión de gotas muy pequeñas en el sustrato en el que se desea depositar. Conforme se esprayea, el disolvente se evapora parcialmente antes de llegar al sustrato.

En esta técnica de deposición influyen los siguientes parámetros: caudal de disolución, distancia desde la boquilla al sustrato, tiempo de esprayado, y el número de pasadas.

Con este método se puede realizar construcciones de varias capas consecutivas, dejando un tiempo de espera entre cada deposición. En este trabajo, solo se van a realizar deposiciones de una sola pasada.

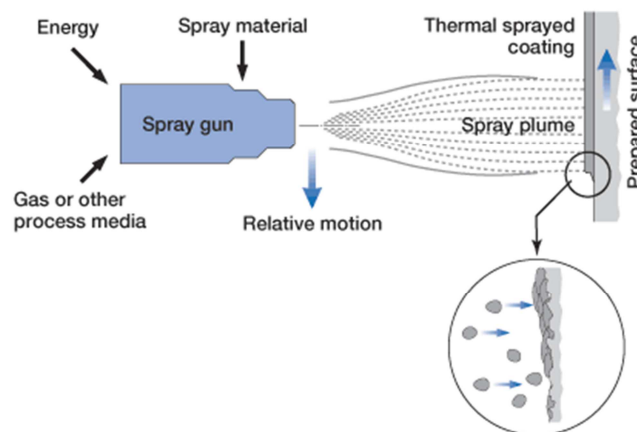


Ilustración 13: Ilustración esquemática del método de deposición Spray-coating [23].

3.6 Resumen

Como síntesis, el proceso sol-gel se emplea para obtener películas silíceas a partir de dos técnicas de deposición: dip-coating y spray coating, que permiten obtener finas películas de recubrimiento sobre distintos sustratos.

Por otro lado, se utiliza compuestos silíceos bifuncionales, en los que el silicio está unido a un grupo organofuncional (responsable de repeler el agua) por medio de un enlace covalente, y a tres grupos hidrolizables que son los responsables de formar el enlace siloxano sobre el sustrato (vidrio).

4 INSTRUMENTACIÓN Y MATERIALES

En este apartado del presente trabajo, se han utilizado los siguientes instrumentos y materiales:

4.1 Rotatory-coater

El Rotatory-coater es el robot utilizado para realizar el proceso de Dip-coating, el cual consiste en sumergir las portas de vidrio en uno de los “soles” que se han sintetizado; el proceso se lleva a cabo controlando el tiempo de inmersión, así como, el número de “dips” necesarios para la deposición de un película uniforme. El robot es capaz de girar las posiciones que se le indiquen, resultando útil para el lavado previo. El equipo permite además, agitar magnéticamente las disoluciones y calentarlas en caso de ser necesario.

Este es un robot desarrollado por la empresa Nadetech Innovations, que está especializada en el desarrollo de equipos de laboratorio.



Ilustración 14: Fotografía del Rotatory-coater.

4.2 Spray-coater

El Nadetech Spray-coater ND-SP es un robot que se utiliza para obtener películas delgadas mediante pulverizado. Permite realizar deposiciones en las que se requieren tamaños de gota muy pequeños y homogéneos [24].



Ilustración 15: Fotografía de robot Nadetech Spray-coater ND-SP.

4.3 Agitador magnético

El agitador magnético permite mantener en movimiento las disoluciones en todo momento, evitando de esta forma que se formen precipitaciones, que resultarían perjudiciales a la hora de obtener películas uniformes.



Ilustración 16: Imagen del agitador magnético.

4.4 pH-metro digital

El medidor de pH que se ha empleado es el Crison pH & Ion-metro GLP 22. Este aparato se ha utilizado en la segunda parte, para establecer los niveles de pH que se han especificado para las disoluciones. Estos niveles son: 2,5 y 4,5.



Ilustración 17: Fotografía del pH-metro digital.

4.5 Medidor óptico de ángulos de contacto (KSV CAM100)

Este equipo consiste en un sistema óptico, una unidad de dosificación y un software que permiten medir ángulos de contacto estáticos entre líquidos y sólidos. El software utilizado fue Cam100.

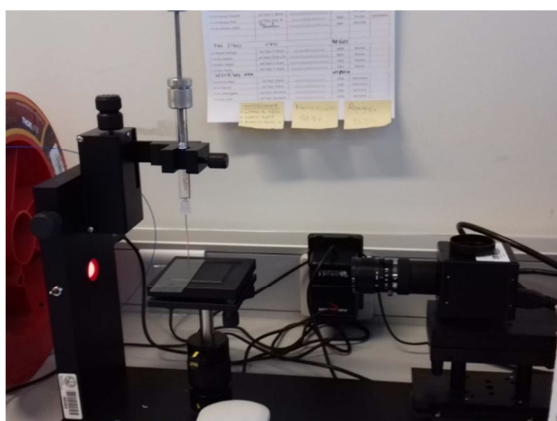


Ilustración 18: Fotografía del medidor de ángulos de contacto estáticos.

4.6 Horno

Para el secado de las muestras se ha utilizado un horno eléctrico, con capacidad de mantener constante la temperatura indicada durante el tiempo que se requiera (110°C y 1 h).



Ilustración 19: Fotografía del horno eléctrico.

4.7 Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible

El espectrómetro utilizado ha sido el JASCO V-630 UV-VIS, empleado tanto para aplicaciones de rutina como para investigación. La velocidad de escaneo es de hasta 800 nm/min. Para manejarlo se utiliza el software de ordenador Spectra Manager CFR [25].

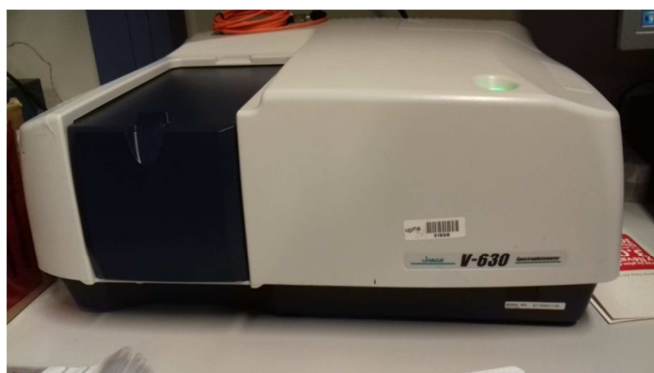


Ilustración 20: Fotografía del Espectrómetro JASCO V-630 UV-VIS.

4.8 Sustratos

Los sustratos en los que se han depositados las películas de recubrimientos son portas de vidrio. No poseen ninguna característica especial. Son totalmente transparentes y poseen las siguientes dimensiones: 26 mm de ancho y 76 mm de largo, con un grosor de 1 mm.

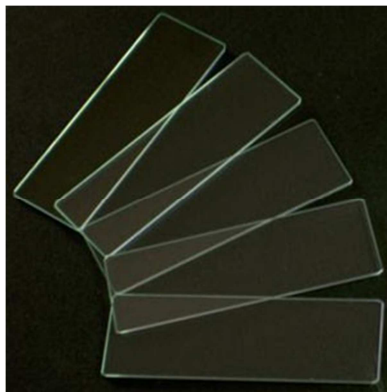


Ilustración 21: Portaobjetos de vidrio [26].

4.9 Máquina de agua ultrapura

Mediante la máquina de agua ultrapura Barnstead NANOPure Diamond, se obtiene el agua destilada y desionizada que se emplea para realizar los lavados y como reactivo en la síntesis de los soles silíceos. El agua suministrada por esta máquina posee una resistividad que oscila entre 18 y 18.2 M Ω ·cm [27].



Ilustración 22: Máquina de Agua Ultrapura [27].

4.10 Microscopio de Fuerza atómica (Veeco Innova)

El microscopio de Fuerza atómica tiene su fundamento en el barrido de un micropalpador a distancias atómicas sobre la superficie que se quiere observar. Con este instrumento se puede realizar barridos de pocas micras cuadradas, con una sensibilidad de décimas de nanómetro.

El fundamento de este tipo de microscopía es la detección de fuerzas atómicas, del orden de los nanonewton. El barrido tridimensional permite obtener imágenes de la altura en tres dimensiones.

En este trabajo se emplea el AFM para medir la rugosidad del film depositado sobre el sustrato.

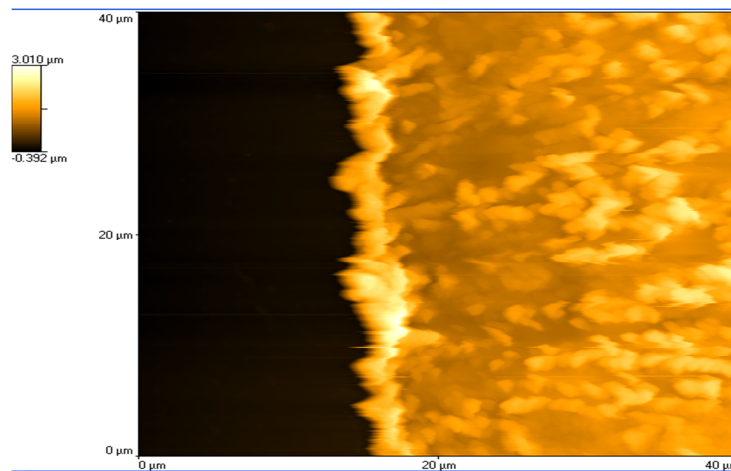


Ilustración 23: Imagen AFM de un recubrimiento (diferencia entre zona recubierta y otra no recubierta).

5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A la hora de sintetizar películas de sol-gel de tres precursores diferentes, se busca comparar cada uno de ellos, en busca de las condiciones más favorables para obtener hidrofobicidad. Los tres precursores elegidos se diferencian en la cadena que sustituye a un grupo alcoxi, por lo tanto, se trata de ver en qué medida influye la longitud de la cadena en la obtención de películas hidrofóbicas.

5.1 Preparación de “soles”

5.1.1 Preparación de “soles” para la parte I

En primer lugar, por conveniencia se ha decidido mantener constante las proporciones molares de los reactivos Precursor:Etanol:Agua = 1:6,25:4. Esto significa que los “soles” preparados para los tres precursores contienen las mismas proporciones de reactivos.

La primera variable experimental es el pH, para ello, se han preparado seis disoluciones, 2 por cada precursor, que corresponden a condiciones ácidas, y condiciones básicas. Las disoluciones se preparan para un volumen de 40 ml, el cálculo del volumen de reactivos se calcula de la siguiente forma:

✓ MTES

Volumen para tener las relaciones molares

$$1 \text{ mol MTES} * 178,3 \text{ (g/mol)} / (0,895 \text{ (g/ml)} * 0,99 \text{ (pureza)}) = 201,23 \text{ ml}$$

$$6,25 \text{ mol EtOH} * 46,7 \text{ (g/mol)} / (0,789 \text{ (g /mol)} * 0,998) = 370,67 \text{ ml}$$

$$4 \text{ mol agua} * 18 \text{ (g/mol)} / (1 \text{ (g/ml)}) = 72 \text{ ml}$$

$$V_T = 201.23 + 370.67 + 72 = 643.9 \text{ ml}$$

Volumen para tener 40 ml

$$\text{Vol. MTES} = 201,23 * 40 / 643,9 = 12,5 \text{ ml}$$

$$\text{Vol. EtOH} = 370,67 * 40 / 643,9 = 23 \text{ ml}$$

$$\text{Vol. Agua} = 72 * 40 / 643,9 = 4,47 \text{ ml}$$

✓ ITESVolumen para tener las relaciones molares

$$1 \text{ mol ITES} * 220,38 \text{ (g/mol)} / (0,88 \text{ (g/ml)} * 0,95 \text{ (pureza)}) = 263,61 \text{ ml}$$

$$6,25 \text{ mol EtOH} * 46,7 \text{ (g/mol)} / (0,789 \text{ (g/mol)} * 0,998) = 370,67 \text{ ml}$$

$$4 \text{ mol agua} * 18 \text{ (g/mol)} / (1 \text{ (g/ml)}) = 72 \text{ ml}$$

$$V_T = 263,61 + 370,67 + 72 = 706,28 \text{ ml}$$

Volumen para tener 40 ml

$$\text{Vol. MTES} = 263,61 * 40 / 706,28 = 14,93 \text{ ml}$$

$$\text{Vol. EtOH} = 370,67 * 40 / 706,28 = 21 \text{ ml}$$

$$\text{Vol. Agua} = 72 * 40 / 706,28 = 4 \text{ ml}$$

✓ OTESVolumen para tener las relaciones molares

$$1 \text{ mol ITES} * 234,41 \text{ (g/mol)} / (0,907 \text{ (g/ml)} * 0,96 \text{ (pureza)}) = 269,21 \text{ ml}$$

$$6,25 \text{ mol EtOH} * 46,7 \text{ (g/mol)} / (0,789 \text{ (g/mol)} * 0,998) = 370,67 \text{ ml}$$

$$4 \text{ mol agua} * 18 \text{ (g/mol)} / (1 \text{ (g/ml)}) = 72 \text{ ml}$$

$$V_T = 269,21 + 370,67 + 72 = 711,88 \text{ ml}$$

Volumen para tener 40 ml

$$\text{Vol. MTES} = 269,21 * 40 / 711,88 = 15,13 \text{ ml}$$

$$\text{Vol. EtOH} = 370,67 * 40 / 711,88 = 20,83 \text{ ml}$$

$$\text{Vol. Agua} = 72 * 40 / 711,88 = 4,05 \text{ ml}$$

Para tener condiciones ácidas o básicas, en lugar de solo añadir H₂O, se añade HCl o NaOH diluidos en agua, con una concentración de 0.1 M.

Una vez calculados los volúmenes que se deben emplear de los reactivos, con una pipeta de precisión se va vertiendo el contenido en un frasco de 50 ml. La secuencia es la siguiente:

- Primero se añade el volumen de precursor silíceo.

- Después se añade el etanol, y se deja agitando durante 15 minutos para que la mezcla sea homogénea.
- Por último, se añade las disoluciones acuosas de HCl o NaOH, según correspondan a condiciones básicas o ácidas. En esta parte es importante añadir las disoluciones gota a gota, para asegurar que no se formen dos fases entre el etanol y el agua.

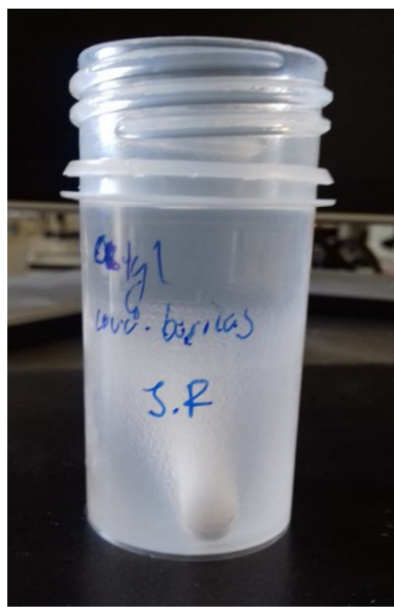


Ilustración 24: Fotografía de una muestra de "sol" de OTES condiciones ácidas.

5.1.2 Preparación de "soles" para la parte II

En la segunda parte, se han seguido tres alternativas nuevas:

- Empleo de MTMS como precursor.
- Adición de FAS y formación de soles híbridos.
- Adición de FAS y nanopartículas.

Las tres soluciones o alternativas se explicaran con más detalles en posteriores apartados del trabajo.

El cálculo de los volúmenes de reactivos es idéntico a la primera parte. Se tiene que tener en cuenta las propiedades de los nuevos precursores.

I. MTMS

- Peso molecular= 136,22 g/mol.
- Densidad= 0,955 g/ml.
- Pureza= 98%.

II. FAS(Trimetoxi (3, 3,3-trifluoropropil) silano)

- Peso molecular= 218,25 g/mol.
- Densidad= 1,142 g/ml.
- Pureza= 97%.

Las proporciones molares se mantienen constantes en la primera alternativa, siendo las mismas que para la primera parte. Para las otras dos las cantidades de reactivos son: 0.37g de FAS, 13.33 g de MTMS, 97.6g de Etanol, 11.4g de Agua desionizada [28]. En la tercera opción, la proporción volumétrica entre “sol híbrido” y nanopartículas disueltas es de 1:1, siendo el diámetro medio de las mismas de 50 nm y con una concentración en peso del 10%.

5.2 Dip-coating

5.2.1 Dip-coating para la parte I

Antes de empezar el proceso de recubrimiento, se realiza un tratamiento previo a los sustratos (portas de vidrio), para conseguir una mejor adherencia. Para realizar los recubrimientos se emplea el Rotatory-coater de la empresa Nadetech Innovations. El proceso de recubrimiento consiste en sumergir las portas en los “soles” a una velocidad controlada. Una vez sumergidas se mantiene la porta sumergida un tiempo de inmersión determinado.

En este procedimiento, se ha decidido que permanezcan constantes tanto el tiempo de inmersión, como las velocidades de inmersión y retirada. Sin embargo, varía el número de dips para todas las disoluciones: 1 dip y 5 dips.

Otra variable en este proceso va a ser el tiempo en que se llevan a cabo los mismos. Estos serán: a un 1 día y a una semana de la síntesis. Con esto se quiere ver cómo afecta el tiempo de síntesis en la obtención de recubrimientos hidrofóbicos.

A continuación, se presenta el listado con los parámetros del proceso para llevar a cabo los recubrimientos:

- Tiempo de inmersión: 300 s.
- Velocidad de inmersión: 300 mm/min.
- Velocidad de retirada: 200 mm/min.
- Tiempo de espera entre cada dip: 10 s.



Ilustración 25: Fotografía del proceso de recubrimiento mediante el método dip-coating.

5.2.2 Dip-coating para la parte II

La metodología es idéntica a la empleada a la primera parte. Los parámetros de inmersión son los siguientes:

- Tiempo de inmersión: 5 min y 20 min.
- Velocidad de inmersión: 300 mm/min.
- Velocidad de retirada: 200 mm/min.

5.3 Spray-coating

Para llevar a cabo los recubrimientos por Spray-coating, lo primero que hay que hacer es rellenar el depósito de la unidad de dosificación, que en este caso es una jeringa, que posteriormente se tiene que colocar en la unidad de dosificación, conjunto mecánico gobernado por un Software informático que acciona el émbolo de la jeringa (ND-SP spray-coater). La jeringa se une con un tubo flexible de silicona a la boquilla de esprayado.

En el software informático se rellenan los siguientes parámetros:

- Diámetro de la jeringa: 29.2 mm para una jeringa de 50 ml y 11.99 mm para una de 5 ml.
- Caudal volumétrico: 100 ml/h.
- Número de pasadas: 1.
- Tiempo de deposición: 1s o 4s. Se mantiene la proporción de tiempos que se ha utilizado para el dip-coating.

Con el control manual del software se coloca la boquilla en la posición de esprayado, que va a ser depositado en un punto. Los parámetros espaciales son:

- Height starting point (distancia en el eje Z): 125 mm.
- Length starting point (distancia en el eje Z): 60 mm.
- Nozzle distance (distancia en el eje Y): 30 mm.

Los ejes Z y X, corresponden a los ejes del plano, y el eje Y es el perpendicular al plano formado por Z y X.

5.4 Secado

Todas las muestras se dejan secar durante 1 día a temperatura ambiente. En cada proceso de inmersión, tanto para 1 dip como para 5 dips, se sumergen 2 portas de vidrio simultáneamente. Una de ellas se reservará para un tratamiento térmico posterior, es decir, unas secarán a temperatura ambiente (A), y otras secarán a una temperatura superior (B).

El tratamiento térmico consiste en introducir las portas en un horno a una temperatura de 110 °C durante una hora, y posteriormente dejarlas enfriar en el interior del mismo [6]. De esta forma se promueve un secado completo con el objetivo de liberar el exceso de disolvente [29,30].

5.5 Medida de ángulos de contacto

Las medidas de los ángulos de contacto se han realizado con el Medidor de ángulos de contacto: Se colocan las muestras sobre el soporte, luego se acciona la dosificación de las gotas de agua y se deja caer una gota sobre la superficie, e inmediatamente después se mide el ángulo de contacto estático con el software.

Las medidas se repiten en 3 puntos de la porta de vidrio lo suficientemente alejados para que no exista interferencia entre las gotas.

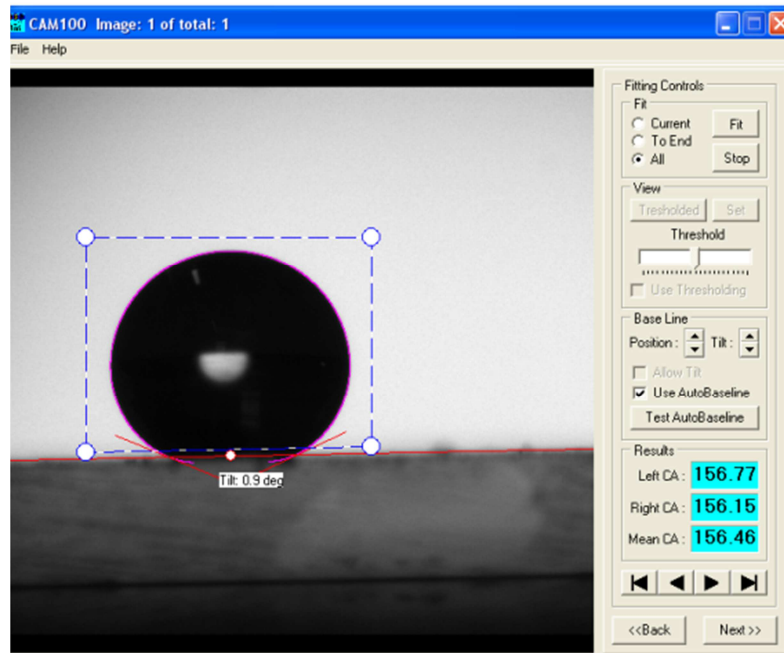


Ilustración 26: Captura de pantalla de la medida del ángulo de contacto estático usando el software CAM 100.

5.6 Espectroscopia UV-Vis

Esta técnica está basada en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, que se encuentra en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible, que puede absorber o transmitir la muestra [31]. En este caso, el barrido se hace desde una longitud de onda de 1000 nm a 300 nm, pero lo que interesa realmente es la cantidad de radiación electromagnética que se transmite o absorbe en la región del visible (760 a los 400 nm). Los datos se sacarán en términos de transmitancia.

En primer lugar, se hace el análisis de una muestra en blanco, para tener una referencia. Para ello, se colocan dos portas de vidrio sin recubrimiento y se mide la transmitancia. Después, se retira una de las portas y en su lugar, se coloca la porta a la que se quiere medir la transmitancia.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA PRIMERA PARTE

Para caracterizar las superficies y determinar el comportamiento hidrofóbico, se han medido los ángulos de contacto estático con agua; para determinar la transparencia de los mismos se ha medido la transmitancia. En los subsiguientes apartados se presentan los resultados obtenidos y se discute sobre los mismos.

6.1 Portas de vidrio recubiertas

En este apartado se muestran las fotografías de algunas de las portas de vidrio recubiertas.

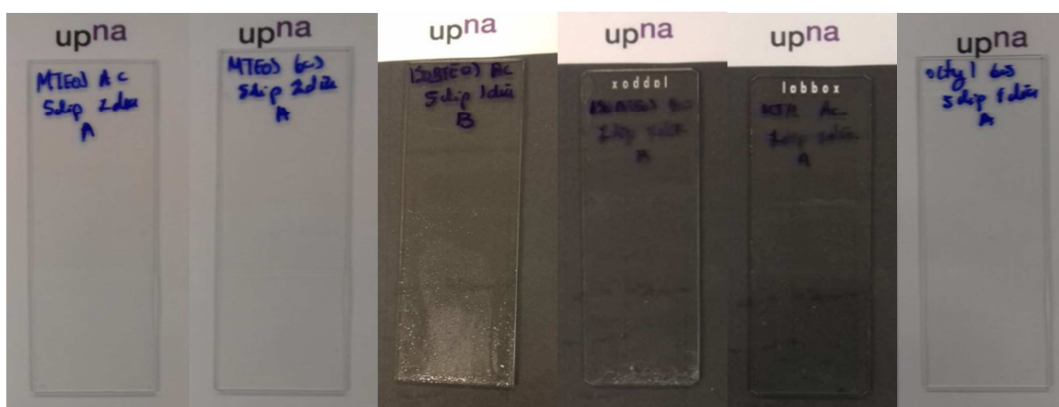


Ilustración 27: Fotografías de portas de vidrio recubiertas por el método dip-coating a un día de la síntesis.

Como se puede apreciar en el conjunto de fotografías de las portas de vidrio: En el primer día se han obtenido recubrimientos transparentes. Esto se corroborará con los resultados de la transmitancia, medidos por el método de espectroscopía de ultra violeta visible.

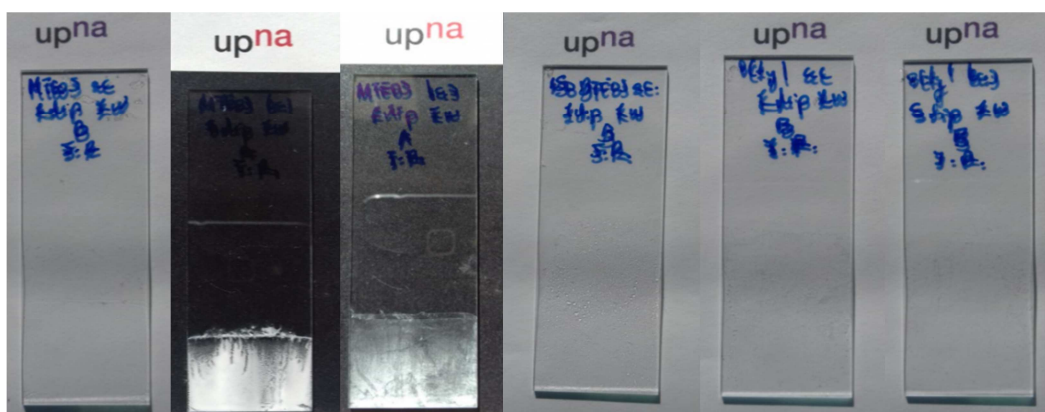


Ilustración 28: Fotografías de los recubrimientos en portas de vidrio a una semana de la síntesis.

A una semana, todos los recubrimientos con pH ácido son transparentes, en cambio, los recubrimientos para MTES con pH básico son opacos de color blanquecino, debido a que se han recubierto en un tiempo cercano al punto de gelificación. Además de su aspecto, la textura de estos recubrimientos es polvorosa, de tal forma que si se pasa el dedo por encima, el recubrimiento desaparece. Para el caso del ITES, no se ha podido recubrir, ya que la muestra estaba completamente gelificada.

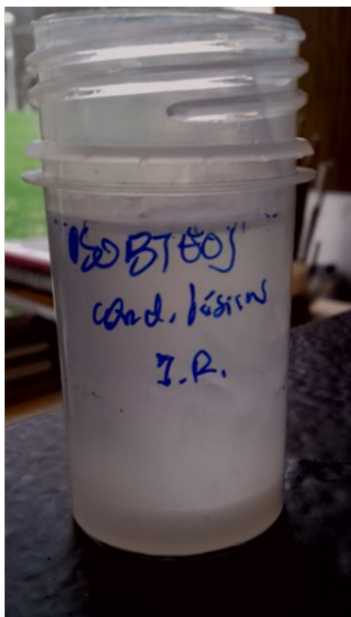


Ilustración 29: Fotografía de la muestra de ITES en condiciones ácidas gelificada.

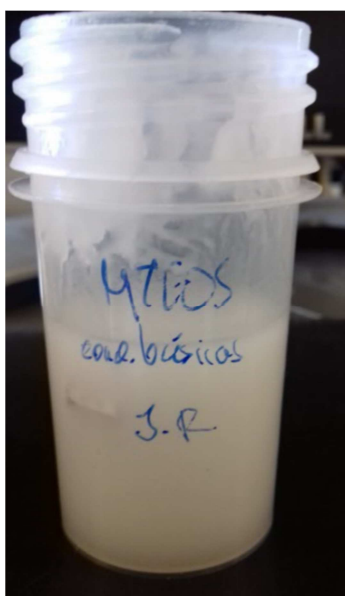


Ilustración 30: Fotografía de la muestra de MTES en condiciones básicas cercana al punto de gelificación.

En la ilustración 29, se puede apreciar el frasco de iTES en condiciones básicas totalmente gelificada. En el fondo se puede ver la gelificación, y encima el disolvente formando dos fases.

En la ilustración 30, se observa la muestra de MTES en condiciones básicas. En la fotografía se observa como la muestra, que se encuentra cerca del punto de gelificación, sigue siendo una mezcla homogénea, pero con un aspecto blanquecino indicativo de la gelificación.

6.2 Ángulos de contacto

Para todas las muestras de la primera parte, la nomenclatura de las muestras es tal que, se presentan el nombre del precursor silíceo, el tipo de pH ácido o básico (AC o BAS), el número de dips, el tiempo de síntesis y el tipo de secado: A para secado a temperatura ambiente y B para secado a 110°C.

6.2.1 Resultados para un día de síntesis

En las subsiguientes páginas se presentan todos los datos correspondientes a los ángulos de contacto a las 24 horas de síntesis, en forma de tablas con la nomenclatura del recubrimiento, las medidas, la media y la desviación típica.

Tabla 1: Ángulos de contacto para un dip, un día de síntesis y secado a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 1 DIP 1 DIA A | 70,23 | 69,44 | 1,31 |
| | 67,93 | | |
| | 70,15 | | |
| MTES BAS 1 DIP 1 DIA A | 81,85 | 81,21 | 0,59 |
| | 81,09 | | |
| | 80,69 | | |
| OCTYL AC 1 DIP 1 DIA A | 82,88 | 83,63 | 1,56 |
| | 82,59 | | |
| | 85,42 | | |
| OCTYL BAS 1 DIP 1 DIA A | 84,19 | 87,38 | 3,34 |
| | 87,08 | | |
| | 90,86 | | |
| ITES AC 1 DIP 1 DIA A | 91,77 | 90,91 | 1,05 |
| | 89,74 | | |
| | 91,23 | | |
| ITES BAS 1 DIP 1 DIA A | 89,97 | 90,63 | 1,36 |
| | 92,19 | | |
| | 89,72 | | |

Tabla 2: Ángulos de contacto para cinco dips, un día de síntesis y secado a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 5 DIP 1 DIA A | 61,42 | 63,13 | 2,35 |
| | 62,16 | | |
| | 65,81 | | |
| MTES BAS 5 DIP 1 DIA A | 118,07 | 115,56 | 3,73 |
| | 111,28 | | |
| | 117,34 | | |
| OCTYL AC 5 DIP 1 DIA A | 89,58 | 87,01 | 3,36 |
| | 88,24 | | |
| | 83,2 | | |
| OCTYL BAS 5 DIP 1 DIA A | 88,24 | 85,43 | 3,02 |
| | 82,23 | | |
| | 85,82 | | |
| ITES AC 5 DIP 1 DIA A | 81,41 | 78,75 | 2,49 |
| | 76,46 | | |
| | 78,39 | | |
| ITES BAS 5 DIP 1 DIA A | 85,41 | 88,99 | 3,49 |
| | 92,39 | | |
| | 89,16 | | |

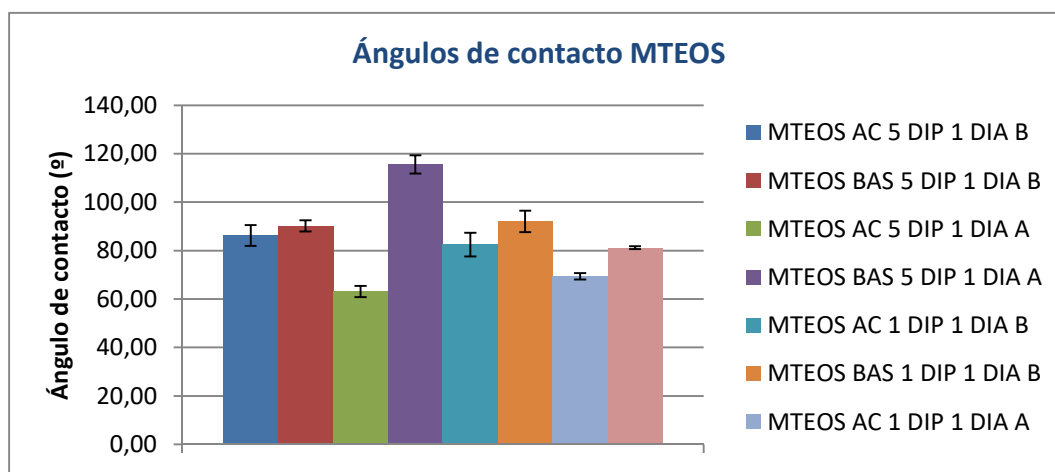
Tabla 3: Ángulos de contacto para un dip, un día de síntesis y secado a 110 °C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 1 DIP 1 DIA B | 78,46 | 82,47 | 4,83 |
| | 87,83 | | |
| | 81,13 | | |
| MTES BAS 1 DIP 1 DIA B | 94,68 | 92,04 | 4,47 |
| | 86,88 | | |
| | 94,55 | | |
| OCTYL AC 1 DIP 1 DIA B | 107,66 | 103,19 | 4,75 |
| | 103,72 | | |
| | 98,2 | | |
| OCTYL BAS 1 DIP 1 DIA B | 91,23 | 92,07 | 0,96 |
| | 93,12 | | |
| | 91,87 | | |
| ITES AC 1 DIP 1 DIA B | 94,26 | 100,25 | 5,38 |
| | 104,69 | | |
| | 101,8 | | |
| ITES BAS 1 DIP 1 DIA B | 95,06 | 94,45 | 1,81 |
| | 95,88 | | |
| | 92,41 | | |

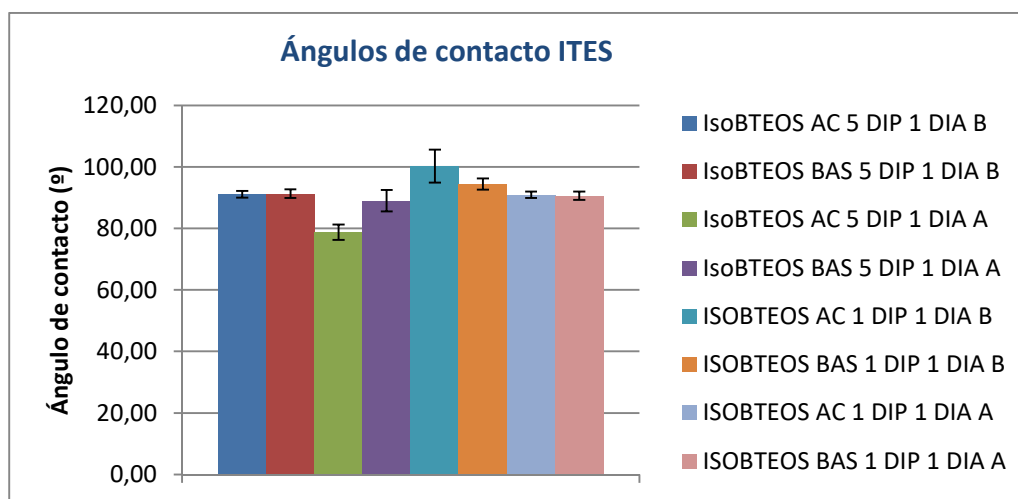
Tabla 4: Ángulos de contacto para cinco dips, un día de síntesis y secado a 110 °C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 5 DIP 1 DIA B | 83,31 | 86,27 | 4,27 |
| | 91,17 | | |
| | 84,34 | | |
| MTES BAS 5 DIP 1 DIA B | 91,94 | 90,20 | 2,31 |
| | 87,58 | | |
| | 91,09 | | |
| OCTYL AC 5 DIP 1 DIA B | 86,15 | 85,41 | 1,17 |
| | 86,02 | | |
| | 84,07 | | |
| OCTYL BAS 5 DIP 1 DIA B | 98,06 | 100,21 | 3,63 |
| | 98,18 | | |
| | 104,4 | | |
| ITES AC 5 DIP 1 DIA B | 92,33 | 91,09 | 1,08 |
| | 90,58 | | |
| | 90,35 | | |
| ITES BAS 5 DIP 1 DIA B | 92,88 | 91,26 | 1,41 |
| | 90,63 | | |
| | 90,27 | | |

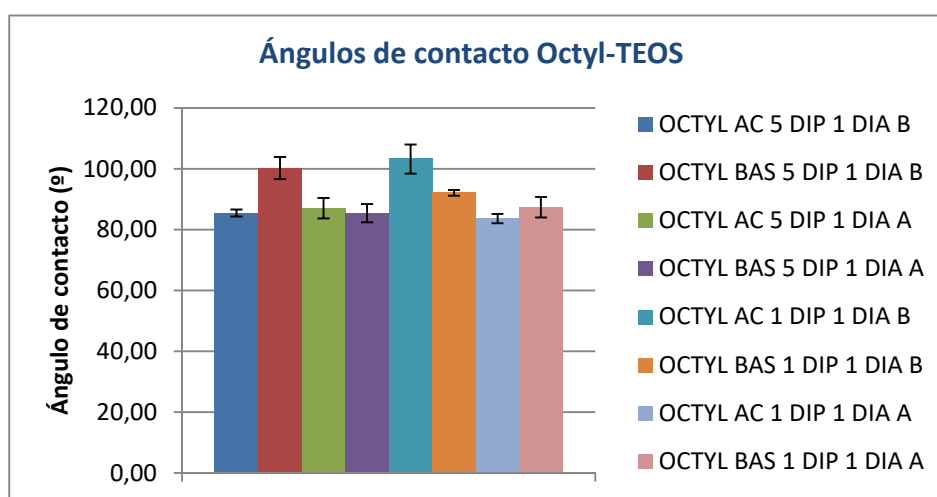
A continuación, se presentan las gráficas de los ángulos de contacto de los recubrimientos a un día de síntesis, en las que se presentan todos los resultados agrupados por el tipo de precursor.



Gráfica 1: Representación de los ángulos de contacto para MTEOS a un día de la síntesis



Gráfica 2: Representación de los ángulos de contacto para ITES a un día de la síntesis.



Gráfica 3: Representación de los ángulos de contacto para OTES a un día de la síntesis.

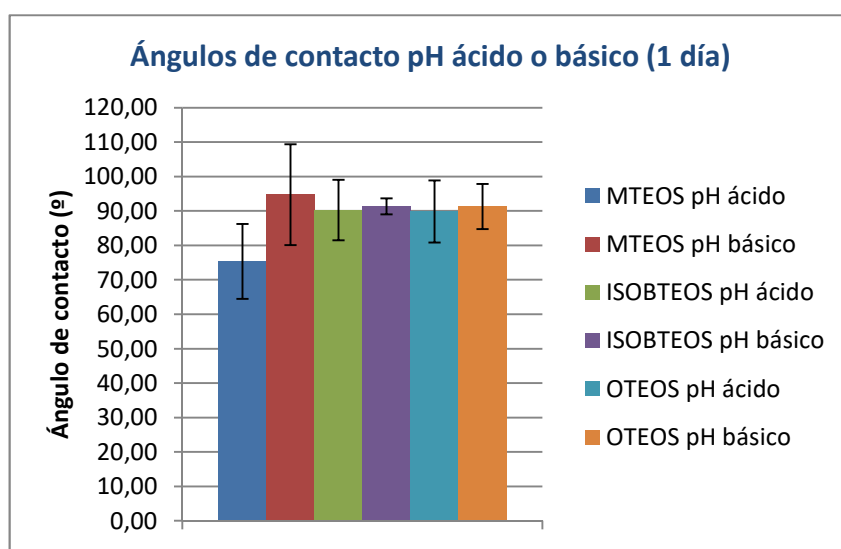
En las gráficas 1,2 y 3 se observan los ángulos de contacto de todos los recubrimientos que se han realizado el primer día. En la primera gráfica, que corresponde a los recubrimientos de MTES, a primera vista se observan que las muestras catalizadas en condiciones alcalinas tienen un ángulo de contacto mayor. Para los otros dos tipos de precursores los resultados no corroboran lo anterior.

Buscando una mejor representación de las variables que se comparan el tipo de pH, el tiempo de síntesis, la temperatura, y el número de dips. Se han hecho las medias de los valores que se han presentado anteriormente, comparando en cada gráfica una de las variables mencionadas, además del tipo de precursor de partida.

6.2.1.1 Influencia del pH en el ángulo de contacto

Tabla 5: Ángulo de contacto a un día de síntesis comparando el pH.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO 1 DÍA pH | | |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTES pH ácido | 75,33 | 10,87 |
| MTES pH básico | 94,75 | 14,66 |
| ITES pH ácido | 90,25 | 8,82 |
| ITES pH básico | 91,33 | 2,29 |
| OTES pH ácido | 89,81 | 9,03 |
| OTES pH básico | 91,27 | 6,58 |



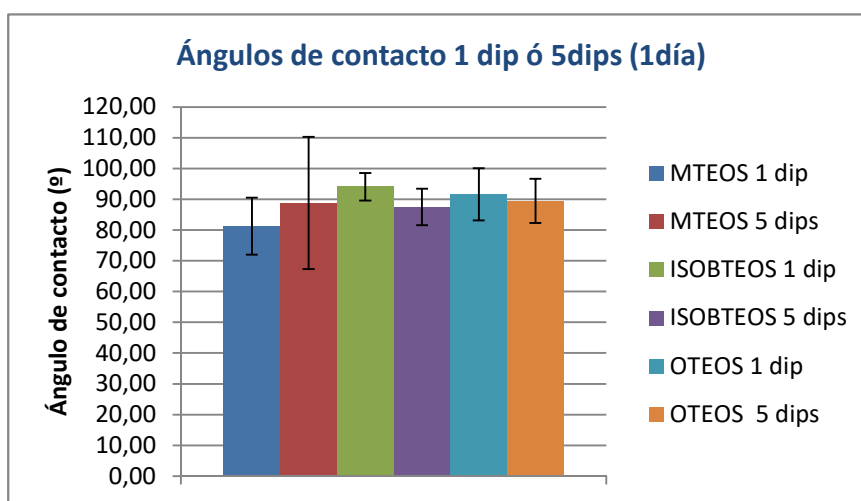
Gráfica 4: Representación de los ángulos de contacto a un día síntesis comparando según el tipo de pH y el precursor.

En la gráfica se comparan los resultados de ángulos de contacto según el tipo de pH y la longitud de la cadena de los precursores. Se observa que los resultados son mejores para condiciones básicas, esto se observa con claridad para el MTES, pero no es así para los otros dos precursores, donde los resultados son muy parecidos para ambos tipos de condiciones catalíticas.

En esta gráfica no se observa una diferencia significativa entre los tipos de precursores, por lo que se podría decir que la longitud de la cadena del grupo organofuncional no es un factor muy determinante para obtener hidrofobicidad [3].

6.2.1.2 Influencia del número de dips en el ángulo de contacto**Tabla 6: Ángulo de contacto a un día de síntesis comparando el número de dips.**

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO 1 DÍA Nº DIPS | | |
|---|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTES 1 dip | 81,29 | 9,26 |
| MTES 5 dips | 88,79 | 21,48 |
| ITES 1 dip | 94,06 | 4,48 |
| ITES 5 dips | 87,52 | 5,94 |
| OTES 1 dip | 91,57 | 8,48 |
| OTES 5 dips | 89,52 | 7,17 |

**Gráfica 5: Representación de los ángulos de contacto a un día de síntesis comparando el número de dips y el precursor.**

En la gráfica 5, se comparan los resultados según el tipo de precursor y el número de dips. Para el MTES, los mejores resultados se obtienen en recubrimientos con 5 dips, pero para los otros dos precursores el resultado es el contrario.

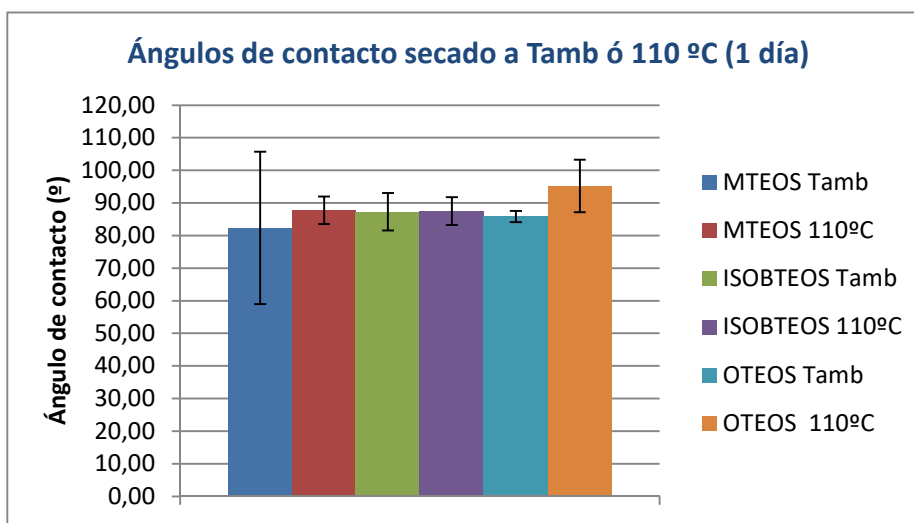
Por otro lado, cabe resaltar que la desviación típica de los recubrimientos de MTES con 5 dips es muy elevada, siendo el límite inferior menor que el límite inferior de MTES 1 dip, por lo que no se puede asegurar que el número de dips sea un factor determinante.

Comparando según la longitud de la cadena, se observa que el ángulo de contacto no está influido por esta variable. Si se comparan los valores medios, el mejor resultado se da para el ITES, cuando en la anterior gráfica el mejor resultado se daba para el MTES.

6.2.1.3 Influencia de la temperatura de secado en el ángulo de contacto

Tabla 7: Ángulo de contacto a un día de síntesis comparando la temperatura de secado.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO 1 DÍA Tª DE SECADO | | |
|--|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (º) | DESVIACIÓN TÍPICA (º) |
| MTES Tamb | 82,33 | 23,39 |
| MTES 110ºC | 87,75 | 4,26 |
| ITES Tamb | 87,32 | 5,77 |
| ITES 110ºC | 94,26 | 4,28 |
| OTES Tamb | 85,86 | 1,71 |
| OTES 110ºC | 95,22 | 8,05 |



Gráfica 6: Representación de los ángulos de contacto a un día de síntesis comparando la temperatura de secado.

En la gráfica 6, se comparan los resultados según el tipo de precursor y el secado de las portas de vidrio. Para el MTES y el OTES, se observa que la temperatura de secado sí influye, obteniendo mejores resultados en las portas que se secan en horno. Para el ITES, las medias son iguales para los dos tipos de secado, por lo que no está clara la influencia de la temperatura para los recubrimientos de este precursor.

Cabe resaltar que la desviación típica de los recubrimientos de MTES secados a temperatura ambiente es muy elevada. La causa de esta desviación es el resultado obtenido en la porta MTES BAS 5 DIP 1 DÍA A, que comparándola con la porta secada a 110°C da un resultado muy dispar, que no corroboraría lo que se ha dicho anteriormente acerca de la influencia del tratamiento térmico en las portas con MTES.

6.2.2 Resultados para una semana de síntesis

A continuación, se presentan los datos correspondientes a los ángulos de contacto a los siete días de la síntesis.

Tabla 8: Ángulos de contacto para un dip, una semana de síntesis y secado a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 1 DIP 1 SEMANA A | 73,84 | 74,09 | 1,04 |
| | 73,2 | | |
| | 75,23 | | |
| MTES BAS 1 DIP 1 SEMANA A | 123,05 | 124,49 | 15,52 |
| | 109,75 | | |
| | 140,68 | | |
| OCTYL AC 1 DIP 1 SEMANA A | 92,73 | 92,55 | 0,69 |
| | 91,79 | | |
| | 93,13 | | |
| OCTYL BAS 1 DIP 1 SEMANA A | 90,85 | 92,63 | 2,98 |
| | 96,07 | | |
| | 90,96 | | |
| ITES AC 1 DIP 1 SEMANA A | 70,22 | 70,81 | 0,51 |
| | 71,09 | | |
| | 71,13 | | |

Tabla 9: Ángulos de contacto para cinco dips, una semana de síntesis y secado a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 5 DIP 1 SEMANA A | 76,88 | 77,76 | 4,07 |
| | 82,2 | | |
| | 74,2 | | |
| MTES BAS 5 DIP 1 SEMANA A | 122,65 | 121,18 | 7,71 |
| | 112,84 | | |
| | 128,04 | | |
| OCTYL AC 5 DIP 1 SEMANA A | 87,13 | 87,33 | 0,31 |
| | 87,18 | | |
| | 87,69 | | |
| OCTYL BAS 5 DIP 1 SEMANA A | 90,01 | 91,32 | 3,43 |
| | 95,21 | | |
| | 88,73 | | |
| ITES AC 5 DIP 1 SEMANA A | 74,47 | 74,57 | 1,95 |
| | 72,67 | | |
| | 76,56 | | |

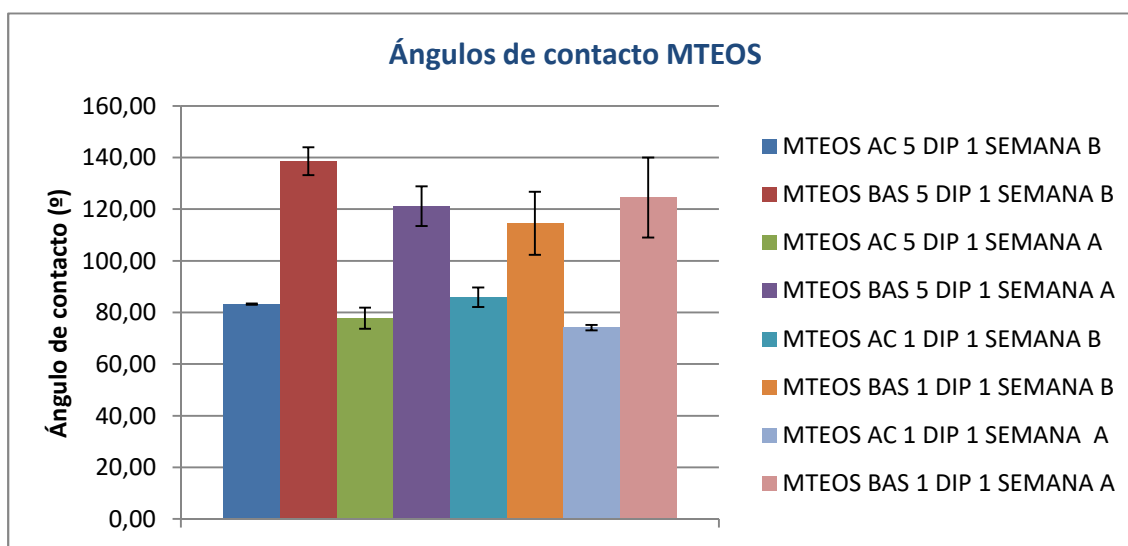
Tabla 10: Ángulos de contacto para un dip, una semana de síntesis y secado a 110 °C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 1 DIP 1 SEMANA B | 81,91 | 85,84 | 3,79 |
| | 89,47 | | |
| | 86,14 | | |
| MTES BAS 1 DIP 1 SEMANA B | 107,74 | 114,50 | 12,23 |
| | 128,62 | | |
| | 107,15 | | |
| OCTYL AC 1 DIP 1 SEMANA B | 84,78 | 86,08 | 3,46 |
| | 83,46 | | |
| | 90,01 | | |
| OCTYL BAS 1 DIP 1 SEMANA B | 90,44 | 90,11 | 1,23 |
| | 91,15 | | |
| | 88,75 | | |
| ITES AC 1 DIP 1 SEMANA B | 93,75 | 95,82 | 1,80 |
| | 96,82 | | |
| | 96,9 | | |

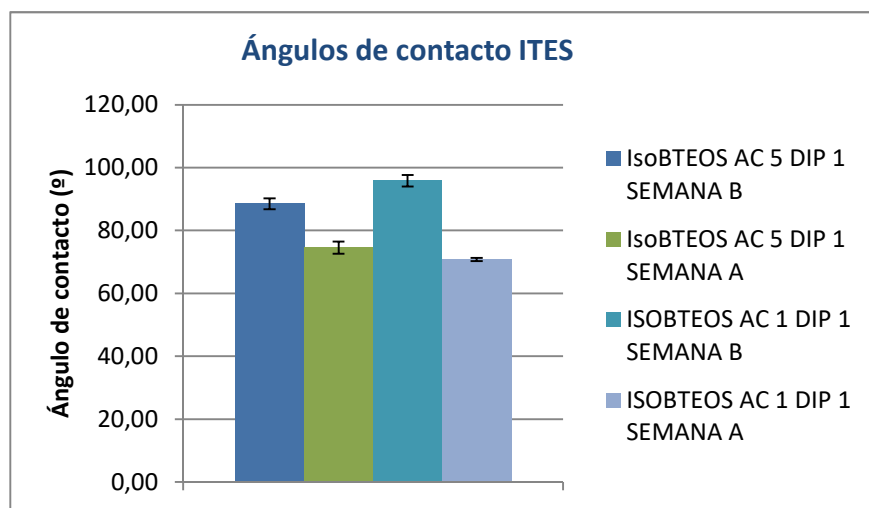
Tabla 11: Ángulos de contacto para cinco dips, una semana de síntesis y secado a 110 °C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| MTES AC 5 DIP 1 SEMANA B | 82,91 | 83,24 | 0,29 |
| | 83,34 | | |
| | 83,47 | | |
| MTES BAS 5 DIP 1 SEMANA B | 143,71 | 138,52 | 5,39 |
| | 138,91 | | |
| | 132,95 | | |
| OCTYL AC 5 DIP 1 SEMANA B | 85,76 | 89,61 | 3,90 |
| | 89,53 | | |
| | 93,55 | | |
| OCTYL BAS 5 DIP 1 SEMANA B | 97,5 | 99,23 | 1,67 |
| | 99,34 | | |
| | 100,84 | | |
| ITES AC 5 DIP 1 SEMANA B | 90,02 | 88,52 | 1,72 |
| | 86,64 | | |
| | 88,89 | | |

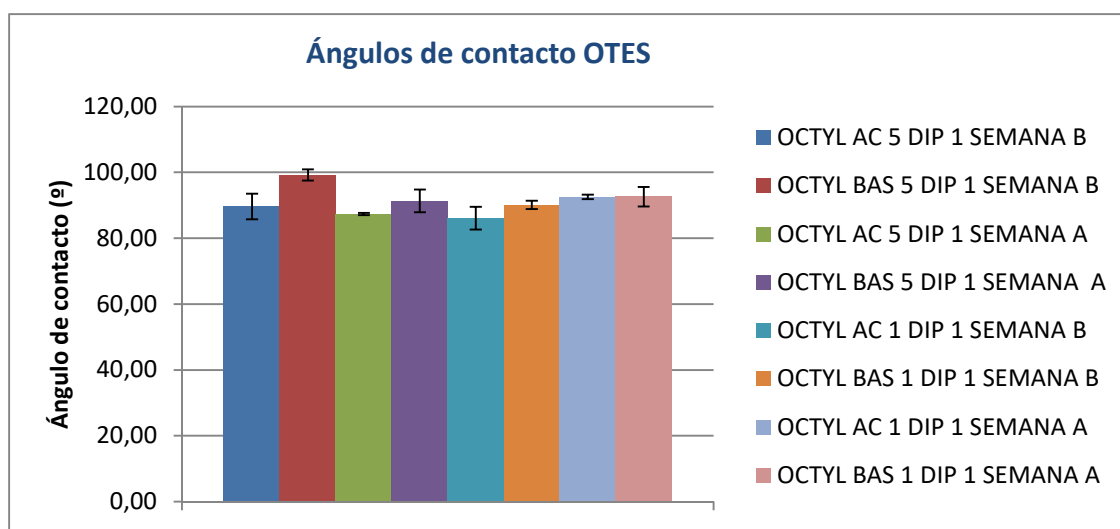
Ahora se presentan las gráficas de los ángulos de contacto de los recubrimientos a una semana de síntesis, en las que se presentan todos los resultados agrupados por el tipo de precursor.



Gráfica 7: Representación de los ángulos de contacto para MTES a una semana de la síntesis.



Gráfica 8: Representación de los ángulos de contacto para ITES a una semana de la síntesis.



Gráfica 9: Representación de los ángulos de contacto para OTES a una semana de la síntesis.

Las gráficas 7,8 y 9 presentan los ángulos de contacto de todos los recubrimientos que se han realizado a una semana.

En la gráfica del MTES, se vuelve a observar que las muestras catalizadas en condiciones alcalinas dan un ángulo de contacto mayor. Esto se debe a que los recubrimientos de MTES a una semana se han hecho con una muestra prácticamente gelificada, en la que se podía realizar inmersiones, pero al secar los recubrimientos, estos no resultaban uniformes. Estos recubrimientos tienen un comportamiento hidrofóbico, pero no tienen suficiente resistencia al desgaste y uniformidad.

Para el OTES, también se cumple que en recubrimientos realizados en condiciones alcalinas se obtienen mayores ángulos de contacto, pero solo ligeramente.

En el caso de los recubrimientos de iTES, no se han podido realizar las deposiciones en condiciones básicas, por lo que se presenta una gráfica con los resultados para los recubrimientos con pH ácido. En dicha gráfica se puede observar que, las portas de vidrio que se han secado en el horno (a 110°C) dan ángulos de contacto mayores.

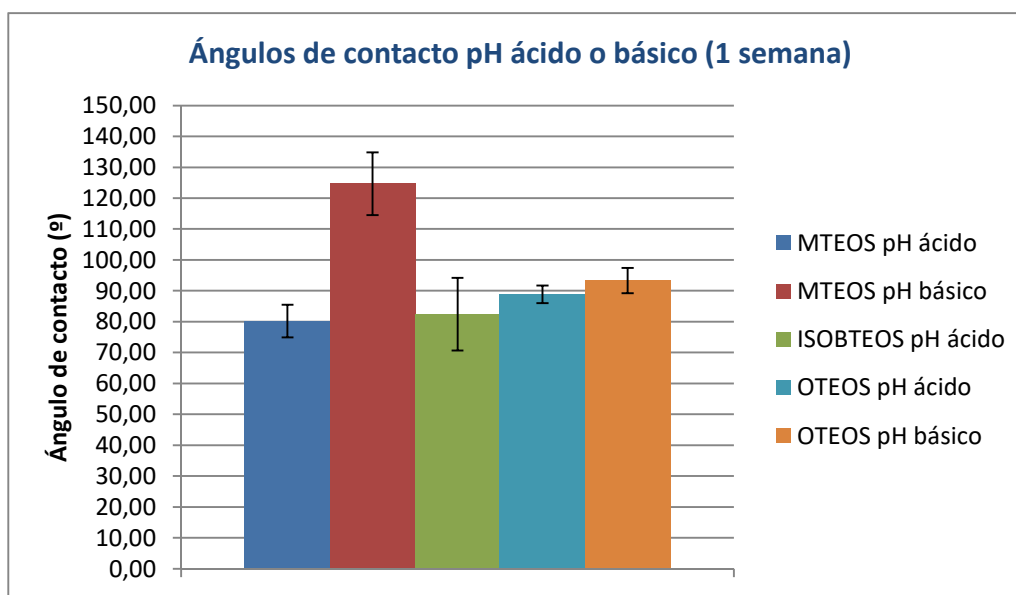
Al igual que se ha hecho para los datos a 1 día de la síntesis, se va a representar los mismos según el tipo de pH, el tiempo de síntesis, la temperatura de secado, y el número de dips. Con ello se va a estudiar la influencia de las variables antes mencionadas, además de la influencia del tipo de precursor.

6.2.2.1 Influencia del pH en el ángulo de contacto

Tabla 12: Ángulo de contacto a una semana de síntesis comparando el pH.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO 1 SEMANA pH | | |
|---|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTES pH ácido | 80,23 | 5,30 |
| MTES pH básico | 124,67 | 10,12 |
| ITES pH ácido | 82,43 | 11,74 |
| ITES pH básico | - | - |
| OTES pH ácido | 88,90 | 2,84 |
| OTES pH básico | 93,32 | 4,07 |

El dato que se presenta en rojo, corresponde a la media de los recubrimientos de MTES en condiciones básicas, que cómo se ha mencionado anteriormente no es uniforme.



Gráfica 10: Representación de los ángulos de contacto a una semana de la síntesis, comparando según el tipo de pH y el precursor.

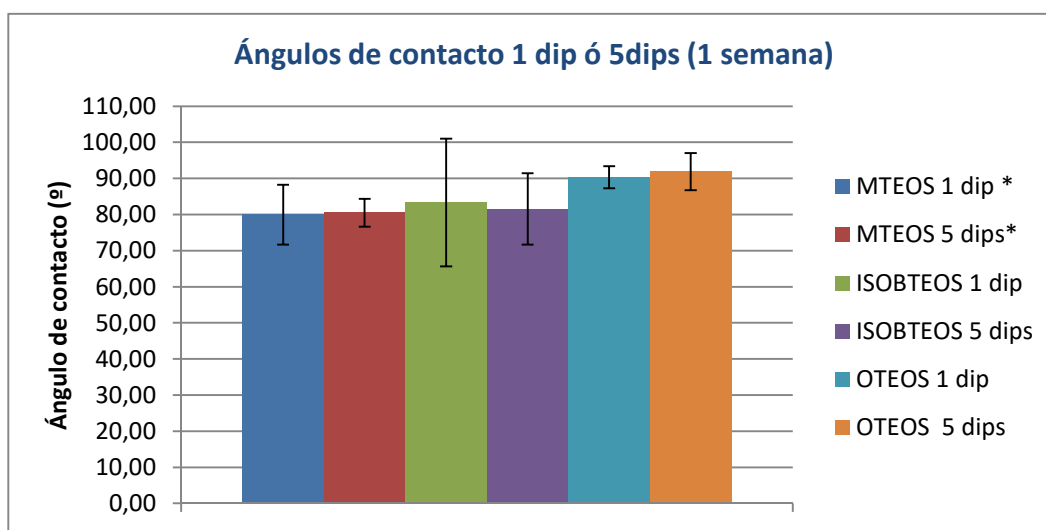
En la gráfica 10, se comparan los datos según el tipo de pH y el precursor. Para el MTES la diferencia es muy sustancial debido a que la muestra de pH básico estaba cerca del punto de gelificación, como se ha visto anteriormente en la ilustración 30. Para el OTES, también se cumple que con pH básico se obtienen mejores resultados, pero esta mejoría no es muy sustancial.

6.2.2.2 Influencia del número de dips en el ángulo de contacto

Tabla 13: Ángulo de contacto a una semana de síntesis, comparando el número de dips.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO 1 SEMANA Nº DIPS | | |
|--|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTES 1 dip * | 79,97 | 8,31 |
| MTES 5 dips* | 80,50 | 3,87 |
| ITES 1 dip | 83,32 | 17,68 |
| ITES 5 dips | 81,54 | 9,86 |
| OTES 1 dip | 90,34 | 3,07 |
| OTES 5 dips | 91,87 | 5,17 |

*Las medias de estos ángulos de contacto se han calculado sin tener en cuentas los datos correspondientes a condiciones alcalinas.



Gráfica 11: Representación de los ángulos de contacto a una semana de síntesis comparando el número de dips y el precursor.

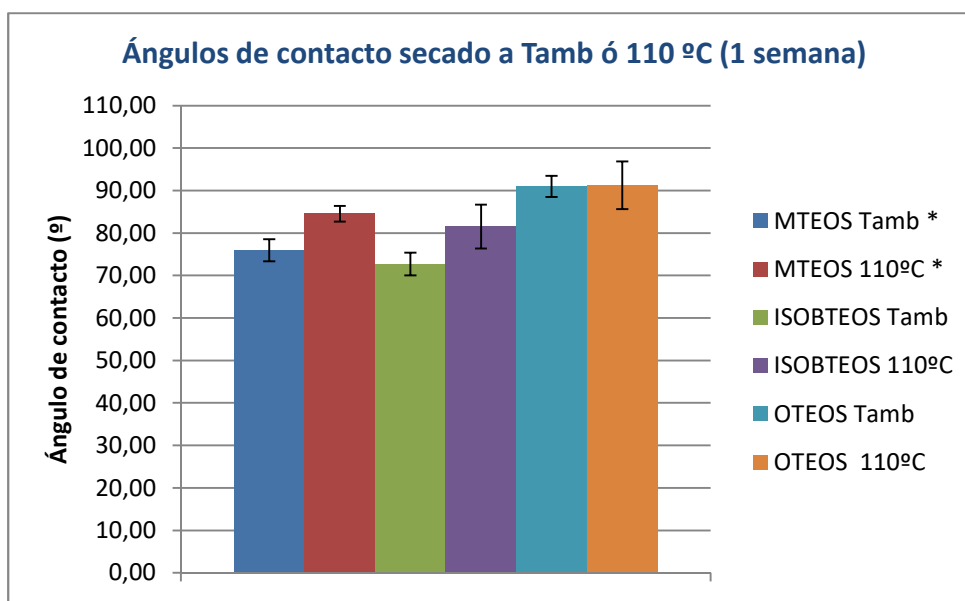
En la gráfica 11, se puede observar la comparación de los ángulos de contacto según el número de dips y el precursor. Los resultados vuelven a corroborar que esta variable no influye de manera significativa en la hidrofobicidad. Por otro lado, si se comparan según la longitud de la cadena, tampoco se observa que sea un factor influyente para el MTES y el ITES, ya que los resultados son prácticamente iguales.

Cabe resaltar que los datos para MTES e ITES, corresponden a la media de los ángulos de contacto de recubrimientos en condiciones ácidas, que como se ha dicho anteriormente, dan peores resultados que las alcalinas, esto viene a explicar la diferencia con los datos de OTES.

6.2.2.3 Influencia de la temperatura de secado en el ángulo de contacto

Tabla 14: Ángulo de contacto a una semana de síntesis comparando la temperatura de secado.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO 1 SEMANA Tª DE SECADO | | |
|---|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTES Tamb * | 75,93 | 2,60 |
| MTES 110°C * | 84,54 | 1,84 |
| ITES Tamb | 72,69 | 2,65 |
| ITES 110°C | 92,17 | 5,17 |
| OTES Tamb | 90,96 | 2,49 |
| OTES 110°C | 91,26 | 5,61 |



Gráfica 12: Representación de los ángulos de contacto a una semana de síntesis comparando la temperatura de secado.

En la gráfica 12, se representan los resultados de ángulos de contacto comparándolos según el tratamiento térmico. En esta gráfica nuevamente se observa que las portas con tratamiento térmico arrojan mejores resultados que las portas secadas a temperatura ambiente. En el caso de las portas recubiertas con OTEOS, las medias para ambas temperatura son prácticamente iguales. De esta forma, se concluye que la temperatura de secado en general influye de manera positiva en el comportamiento hidrofóbico.

Este comportamiento se explica por la reticulación química entre los alcóxidos, que disminuyen los grupos hidroxilos libres (-OH) en la matriz sol-gel, que tienen un carácter hidrófilo [28,32,33].

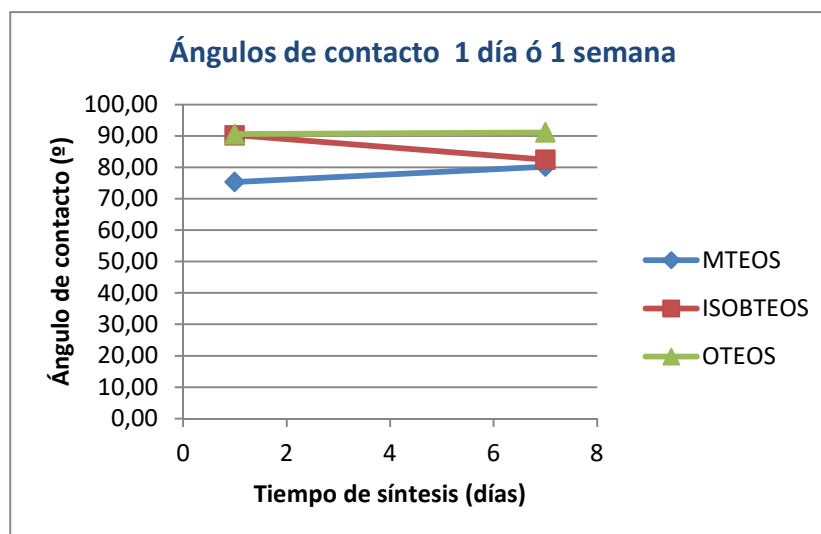
Wankhede et al. [34], ya estudiaron este fenómeno, realizando un análisis espectral FTIR para una muestra no tratada térmicamente y una muestra tratada térmicamente. Concluyendo que el tratamiento térmico induce reticulación química debido a una disminución considerable de las bandas de absorción relacionadas con los grupos hidrófilos (OH).

6.2.2.4 Influencia del tiempo de síntesis en el ángulo de contacto

Para comparar los datos de un día y una semana de síntesis se presenta las siguientes tabla y gráfica, en las que se estudiam la influencia de esta variable.

Tabla 15: Datos de los ángulos de contacto por tiempo de síntesis y tipo de precursor.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO TIEMPO DE SÍNTESIS | | | |
|--|---------------------------|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | TIEMPO DE SÍNTESIS (DÍAS) | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTES 1 día AC | 1 | 75,33 | 10,87 |
| MTES 1 semana AC | 7 | 80,23 | 5,30 |
| ITES 1 día AC | 1 | 90,25 | 8,82 |
| ITES 1 semana AC | 7 | 82,43 | 11,74 |
| OTES 1 día | 1 | 90,54 | 7,35 |
| OTES 1 semana | 7 | 91,11 | 4,02 |

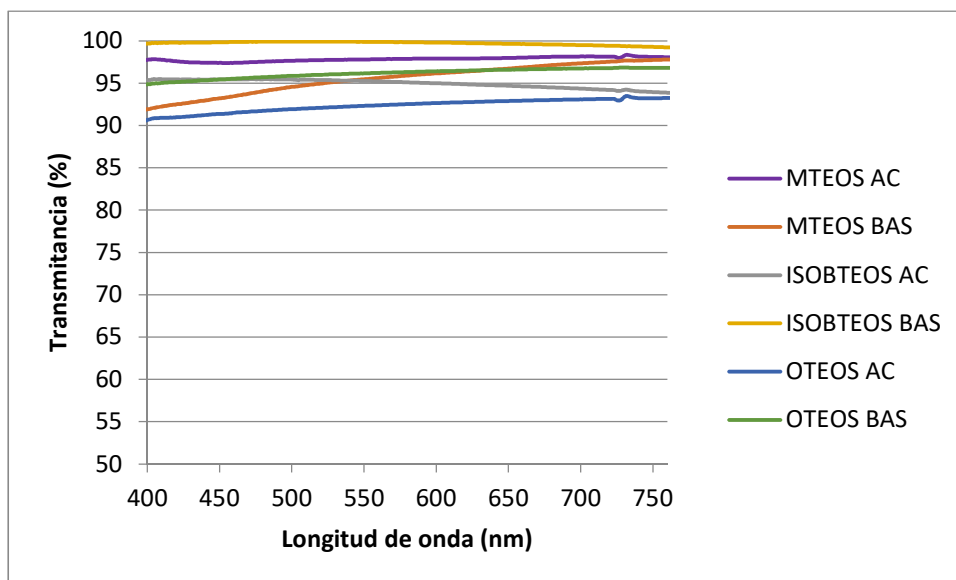


Gráfica 13: Representación del ángulo de contacto vs tiempo de síntesis, según el tipo de precursor.

Analizando la gráfica 13, se puede observar que el tiempo de síntesis no es una variable influyente en la obtención de recubrimientos hidrofóbicos. Esto se hace patente para el caso del OTEOS, ya que los resultados a un día y a una semana son prácticamente iguales. En el caso del ITES, se observa que los datos empeoran en torno a 8°, en cambio para el MTES aumenta 8°.

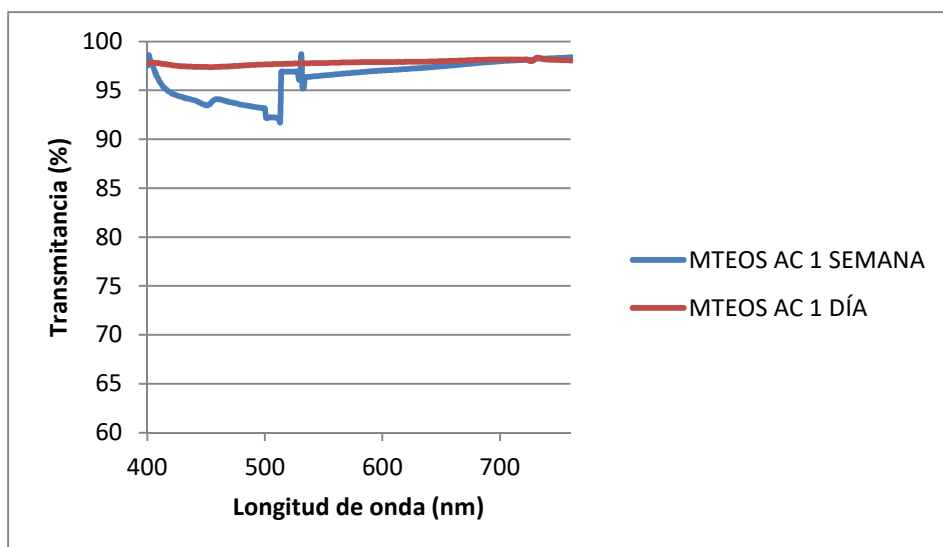
6.3 Espectroscopia UV-Vis

En este apartado se presentan los resultados del estudio de espectroscopia UV-VIS de las portas de vidrio recubiertas, comparando según el pH y el precursor.



Gráfica 14: Representación de la transmitancia en el espectro visible, según el precursor y el pH.

Analizando la gráfica 14, se corrobora que los recubrimientos que se han obtenido son todos transparentes, siendo los más transparentes los correspondientes a iTES en condiciones básicas, con una transmitancia cercana al 100%. Para las muestras de iTES y OTEOS, las básicas son un poco más transparentes, en cambio para las de MTEOS, lo son las ácidas. Se concluye que el nivel de pH no afecta significativamente a la transmitancia de la muestras, salvo que las muestras estén cerca del punto de gelificación, en donde los recubrimientos resultan ser opacos.



Gráfica 15: Representación de la transmitancia en el espectro visible, comparando el tiempo de síntesis para el MTES.

En la gráfica 15, se comprara la transmitancia de los recubrimientos de MTES en condiciones ácidas para un día y una semana. Se puede advertir que el resultado de transmitancia para un día es mejor en casi todo el espectro visible, esto se debe a que en la muestra las partículas coloidales están más cohesionadas entre sí, pero en general podría decirse que el tiempo de síntesis no afecta mucho a la transmitancia.

7 CONCLUSIONES PRIMERA PARTE Y BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS

7.1 CONCLUSIONES PRIMERA PARTE

En primer lugar, se concluye que el tipo de condiciones catalíticas, ácidas o básicas, tiene influencia en el comportamiento hidrofóbico, ya que afecta al tiempo de gelificación, siendo las alcalinas las que aceleran en mayor medida esta etapa [35]. Esto ha supuesto una desventaja para los resultados que se han obtenido a una semana de síntesis, ya que las disoluciones de MTES e ITES estaban gelificadas en este tiempo. Por eso con ITES en condiciones básicas no se han podido realizar recubrimientos a una semana, y con MTES los recubrimientos son de textura polvorosa.

En general, se han obtenido mejores resultados de ángulos de contacto con los soles en condiciones alcalinas, pero no se ha producido un aumento significativo. Por otro lado, se han tenido problemas con el tiempo de gelificación, por lo que se considera que las condiciones catalíticas ácidas son más favorables que las básicas, ya que los resultados en ángulos de contacto son muy parecidos entre sí, y no se corre riesgo de que las disoluciones gelifiquen antes de tiempo.

Analizando los resultados de la comparación del ángulo de contacto según el número de dips, se llega a la conclusión de que es un factor que no afecta al ángulo de contacto, apoyándose en la poca diferencia entre los ángulos de contacto de los recubrimientos sumergidos una vez y los sumergidos cinco veces, para los tres precursores de partida.

En cuanto a la influencia de la temperatura de secado, se ha constatado que en general produce un aumento del ángulo de contacto, fruto de las reacciones de entrecruzamiento que ocurren al aumentar la temperatura de secado. Esto es un resultado positivo desde el punto de vista de la hidrofobicidad, pero en posteriores ensayos se seguirá analizando la influencia de este factor.

Del mismo modo, se ha observado que el tiempo de síntesis tiene una influencia que se puede considerar insignificante, salvo que las muestras se encuentren cerca del punto de gelificación, como así ha ocurrido para el caso de MTES en condiciones básicas a una semana de síntesis. Aunque se obtengan mejores resultados de ángulos de contacto, se pierde adherencia de los recubrimientos al sustrato, observándose un aspecto polvoroso. También se ha visto que el tiempo de síntesis no influye en la transmitancia de las muestras. Debido a esto, se concluye que el tiempo de síntesis óptimo para realizar los recubrimientos es un día.

Para finalizar, no se ha observado una influencia lineal de la longitud de la cadena en los resultados de ángulo de contacto. Por esta razón, se considera innecesario el empleo de precursores con cadena larga debido a la menor solubilidad en el disolvente (etanol), respecto a los precursores de cadena corta.

7.2 BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS

A la vista de los resultados anteriores se ha visto necesario un reenfoque del problema, debido a que los resultados obtenidos anteriormente no han sido satisfactorios: No se ha conseguido una película hidrofóbica con un ángulo de contacto mayor que 120° que sea uniforme y transparente.

De esta forma, se ha decidido buscar nuevos medios para lograr el objetivo principal del proyecto, por ello, basándose en la bibliografía existente sobre el tema se han buscado modificaciones, como por ejemplo, la adición de Trimetoxi (3, 3,3-trifluoropropil) silano, buscando de esta forma reducir la energía libre superficial [36,37].

Buscando cumplir con los objetivos del proyecto, se ha investigado la forma de conseguirlo. Las alternativas que se han seguido son:

I. Nuevo precursor

Se ha decidido emplear otro precursor silíceo de cadena corta como es el MTMS (Trimetoximetilsilano). Este precursor bifuncional, también tiene como grupo organofuncional al igual que el MTES un grupo metilo, pero posee menor peso molecular, ya que los tres grupos hidrolizables en lugar de ser etanólicos son metanólicos. Zhang et al. [38] ha demostrado que la mayor estabilidad de la disolución de MTMS produce un mejor comportamiento hidrofóbico que el MTES.

Además, se ha decidido usar este nuevo precursor porque tiene un precio mucho más bajo que el MTES. Este factor es muy importante ya que en el spray coating se pierde el volumen que se espraya. Por otro lado, cabe resaltar que lo importante en los recubrimientos por Sol-gel, son los grupos funcionales más exteriores, y en este caso es el mismo (grupo metilo) para ambos precursores.

Por último, el **Spray coating** a priori tiene que dar mejores resultados, ya que las películas que se consiguen poseen una mayor rugosidad superficial, algo que como se ha mencionado anteriormente es un parámetro importante para conseguir hidrofobicidad [39]. También se empleará el Dip-coating para comparar ambas técnicas.

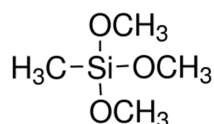


Ilustración 31: Estructura química de una molécula de Trimetoximetilsilano [40].

II. Sintetizar “soles híbridos”

La siguiente alternativa es emplear “soles híbridos” de MTMS con un precursor fluorado, también conocidos como **FAS** (fluoro alquil silano), lo que debería disminuir la energía libre superficial de la película. El precursor fluorado que se ha empleado es el Trimetoxi (3, 3,3-trifluoropropil) silano.

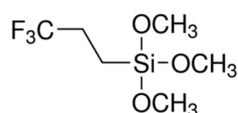


Ilustración 32: Estructura química de una molécula de Trimetoxi (3, 3,3-trifluoropropil) silano [41].

III. Nanopartículas

Añadir a los “soles” híbridos una cantidad determinada de nano partículas silíceas, para conseguir un aumento del ángulo de contacto estático [42,43]. Para esta alternativa solo se podrá utilizar la técnica de Spray-coating, ya que la relación volumétrica de nano partículas y “sol” es 1:1 [43], lo que imposibilita el empleo del Dip-coating porque el volumen requerido de nanopartículas sería muy grande.

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN PARA LA SEGUNDA PARTE

Al igual que en la primera parte, se han medido los ángulos de contacto estático con agua, para determinar la transparencia de los mismos se ha medido la transmitancia, y para caracterizar la rugosidad de los recubrimientos se realizaron medidas con el microscopio de fuerza atómica. A continuación, se presentan los resultados obtenidos y se discute sobre ello.

8.1 Portas de vidrio recubiertas

En este apartado, se muestran las fotografías de algunos recubrimientos que se han fabricado usando las tres alternativas mencionadas anteriormente.

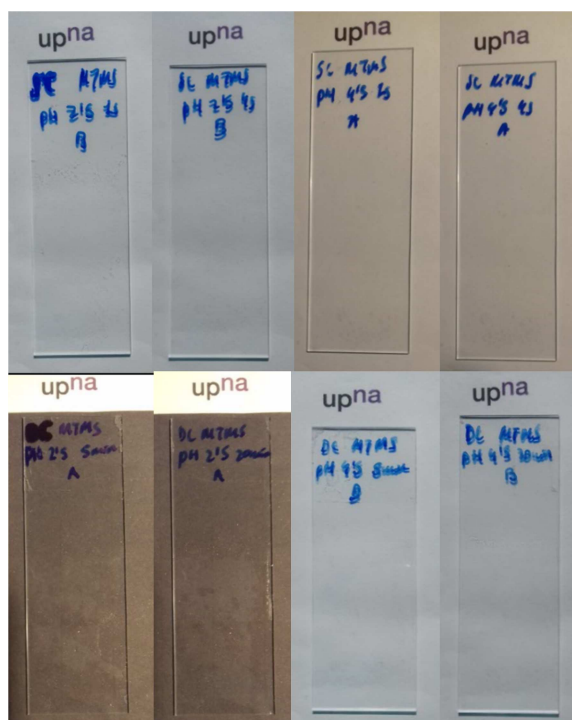


Ilustración 33: Fotografías de los recubrimientos realizados por spray-coating y dip-coating, usando MTMS como precursor.

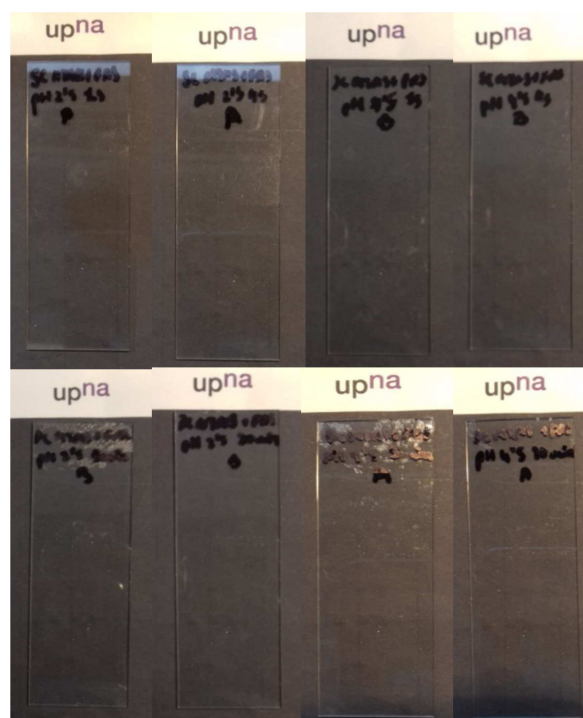


Ilustración 34: Fotografías de los recubrimientos realizados por spray-coating y dip-coating, usando "soles" híbridos.

En las ilustraciones 33 y 34, se observan las fotografías de los recubrimientos que se han realizado de las dos primeras alternativas: MTMS y MTMS+FAS. En ambas ilustraciones, la parte superior corresponde a cuatro recubrimientos realizados por Spray-coating, y la parte inferior a los realizados mediante Dip-coating.

La nomenclatura de las portas recubiertas es la siguiente: En primer lugar, se muestra la técnica de deposición, SC para Spray-coating y DC para Dip-coating. Después, se nombran las alternativas que se han seguido para la síntesis, MTMS, MTMS+FAS y MTMS+FAS+nano (nanopartículas). A continuación, se nombra el nivel de pH (2.5 ó 4.5) y el tiempo de deposición (1 y 4 s para SC, 5 y 20 min para DC). Y finalmente el tipo de secado, A para temperatura ambiente y B para secado en horno.

Se observan que todos los recubrimientos son muy transparentes para ambas alternativas y para ambas técnicas de deposición. Esto se comprobará con los resultados de UV-Vis que se muestran más adelante.

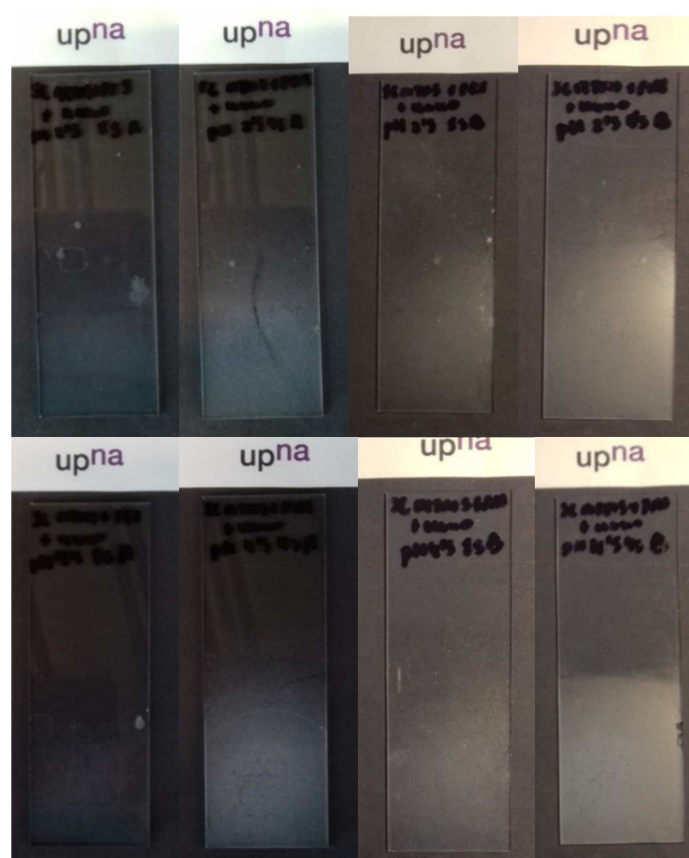


Ilustración 35: Fotografías de los recubrimientos realizados por spray-coating, usando "soles" híbridos más nanopartículas.

En la ilustración 35, se enseñan las fotografías de los recubrimientos fabricados siguiendo la tercera opción, que incluía a la segunda opción la adición de nanopartículas de 50 nm de diámetro medio. La nomenclatura sigue la misma lógica que se ha explicado para las dos primeras alternativas.

Se observa a simple vista que la totalidad de los recubrimientos no son transparentes, lo cual es un problema, ya que se buscan recubrimientos lo más transparentes posibles. Para comprobar lo que se ha visto a simple vista, se va a realizar la espectroscopia de Ultra violeta visible.

Del mismo modo, se ha visto que los recubrimientos tienen muy poca resistencia mecánica. Se considera que el causante de este fenómeno es la utilización de nanopartículas, que han sido aceleradores de la gelificación.

8.2 Ángulos de contacto

En las siguientes páginas se presentan los datos correspondientes a los ángulos de contacto en forma de tablas y gráficas, para cada una de las tres alternativas.

8.2.1 Ángulos de contacto para MTMS

En primer lugar, se presentan las tablas con todos los recubrimientos realizado con MTMS, con todos los datos de las medidas, la media y la desviación típica. Lo mismo se aplica para las demás alternativas que se han seguido. Los datos de cada alternativa se han separado según el método de deposición y la temperatura de secado.

Tabla 16: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS, realizados por el método de dip-coating y secados a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| DC MTMS PH 4.5 5 MIN A | 82,72 | 81,26 | 1,30 |
| | 80,24 | | |
| | 80,82 | | |
| DC MTMS PH 4.5 20 MIN A | 81,79 | 82,38 | 0,66 |
| | 83,1 | | |
| | 82,26 | | |
| DC MTMS PH 2.5 5 MIN A | 87,8 | 86,05 | 1,51 |
| | 85,21 | | |
| | 85,15 | | |
| DC MTMS PH 2.5 20 MIN A | 81,79 | 82,91 | 0,97 |
| | 83,37 | | |
| | 83,56 | | |

Tabla 17: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS, realizados por el método de dip-coating y secados a 110°C.

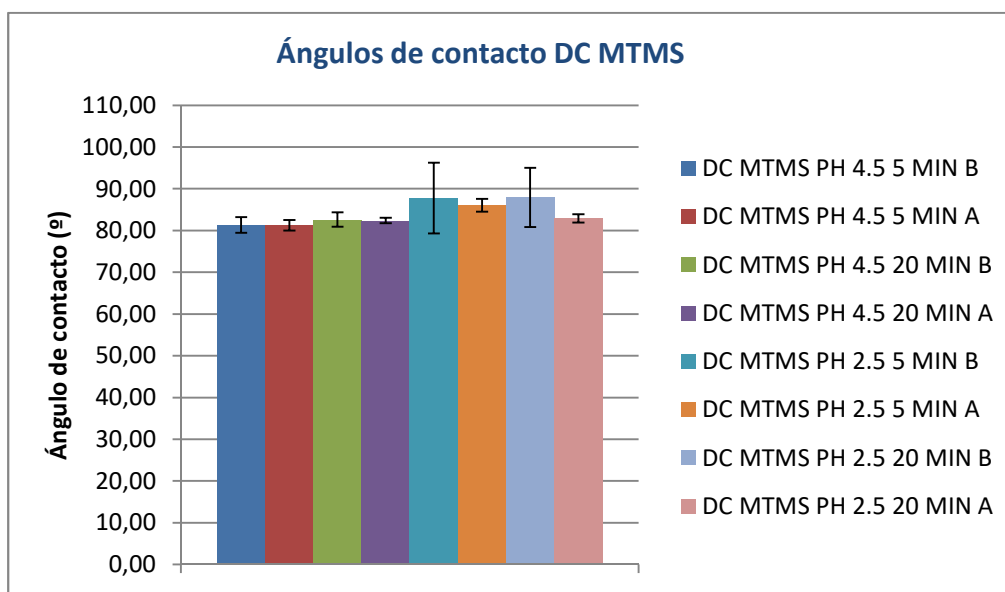
| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| DC MTMS PH 4.5 5 MIN B | 83,52 | 81,36 | 1,88 |
| | 80,09 | | |
| | 80,47 | | |
| DC MTMS PH 4.5 20 MIN B | 84,65 | 82,63 | 1,75 |
| | 81,6 | | |
| | 81,65 | | |
| DC MTMS PH 2.5 5 MIN B | 86,37 | 87,78 | 8,47 |
| | 96,86 | | |
| | 80,1 | | |
| DC MTMS PH 2.5 20 MIN B | 86,5 | 87,95 | 7,10 |
| | 95,66 | | |
| | 81,68 | | |

Tabla 18: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS, realizados por el método de Spray-coating y secados a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|---------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| SC MTMS PH 4.5 1S A | 88,73 | 90,12 | 1,23 |
| | 90,54 | | |
| | 91,08 | | |
| SC MTMS PH 4.5 4S A | 86,34 | 86,54 | 0,22 |
| | 86,77 | | |
| | 86,5 | | |
| SC MTMS PH 2.5 1S A | 91,35 | 90,46 | 1,07 |
| | 90,75 | | |
| | 89,28 | | |
| SC MTMS PH 2.5 4S A | 92,44 | 94,25 | 1,63 |
| | 94,68 | | |
| | 95,62 | | |

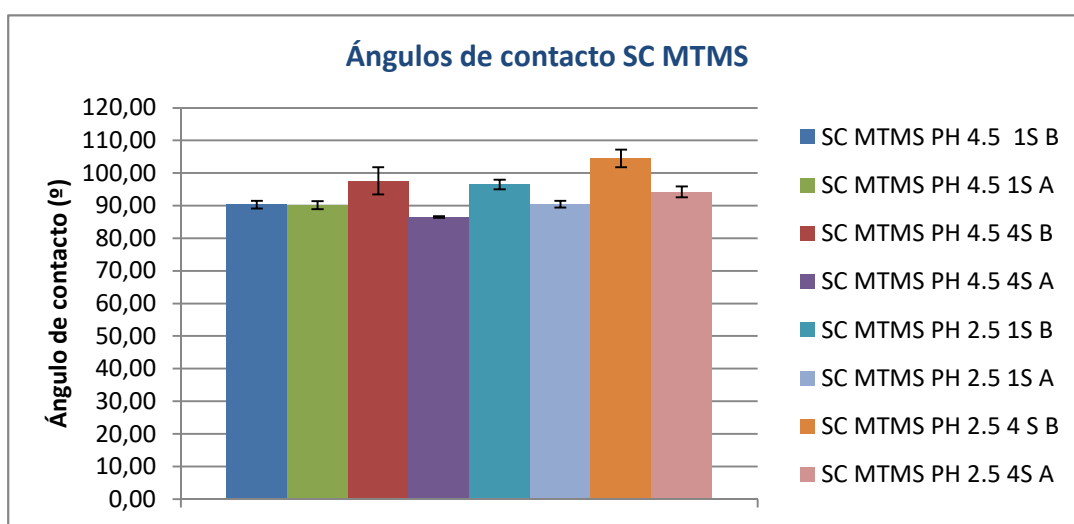
Tabla 19: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS, realizados por el método de Spray-coating y secados a 110 °C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| SC MTMS PH 4.5 1S B | 91,62 | 90,30 | 1,14 |
| | 89,67 | | |
| | 89,61 | | |
| SC MTMS PH 4.5 4S B | 93,44 | 97,61 | 4,17 |
| | 97,62 | | |
| | 101,78 | | |
| SC MTMS PH 2.5 1S B | 96,14 | 96,50 | 1,51 |
| | 98,16 | | |
| | 95,21 | | |
| SC MTMS PH 2.5 4 S B | 107,64 | 104,52 | 2,71 |
| | 102,75 | | |
| | 103,16 | | |



Gráfica 16: Representación de los ángulos de contacto estáticos para recubrimientos con MTMS, mediante el método Dip-coating.

En la gráfica 16, se presentan los datos de ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS realizados por el método de dip-coating. Se observa que todos los recubrimientos que se han hecho por dip-coating no son hidrofóbicos (ninguno supera en media los 90°). Por otra parte, en general los recubrimientos secados a 110°C son ligeramente superiores a los conseguidos sin secado en horno. Finalmente, los de pH igual a 2.5 son superiores a los que se han obtenido con pH igual a 4.5.



Gráfica 17: Representación de los ángulos de contacto estáticos para recubrimientos con MTMS, mediante el método Spray-coating.

En la gráfica 17, se muestran los resultados de los recubrimientos hechos por Spray-coating con MTMS. Se observa que la gran mayoría de los mismos son hidrofóbicos, con un resultado mayor para las portas secadas a 110 °C, esto se explica por las reacciones endotérmicas de entrecruzamiento que han sido explicadas en la primera parte.

8.2.2 Ángulos de contacto para MTMS+FAS

En las siguientes tablas se muestran los datos de los recubrimientos realizado con el “sol híbrido” de MTMS con FAS, divididos por el método de deposición y la temperatura de secado.

Tabla 20: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS, realizados por el método de dip-coating y secados a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| DC MTMS + FAS PH 4.5 5 MIN A | 90,67 | 91,35 | 0,60 |
| | 91,81 | | |
| | 91,57 | | |
| DC MTMS + FAS PH 4.5 20 MIN A | 85,76 | 89,40 | 3,15 |
| | 91,26 | | |
| | 91,17 | | |
| DC MTMS + FAS PH 2.5 5 MIN A | 85,92 | 84,97 | 1,84 |
| | 86,13 | | |
| | 82,85 | | |
| DC MTMS + FAS PH 2.5 20 MIN A | 88,28 | 86,83 | 3,43 |
| | 82,91 | | |
| | 89,29 | | |

Tabla 21: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS realizados por el método de dip-coating y secados a 110°C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|-------------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| DC MTMS + FAS PH 4.5 5MIN B | 92,8 | 93,37 | 0,83 |
| | 93,00 | | |
| | 94,32 | | |
| DC MTMS + FAS PH 4.5 20MIN B | 93,28 | 94,49 | 1,07 |
| | 95,31 | | |
| | 94,89 | | |
| DC MTMS + FAS PH 2.5 5 MIN B | 86,27 | 87,64 | 1,40 |
| | 87,59 | | |
| | 89,07 | | |
| DC MTMS + FAS PH 2.5 20 MIN B | 85,18 | 84,64 | 2,07 |
| | 82,36 | | |
| | 86,39 | | |

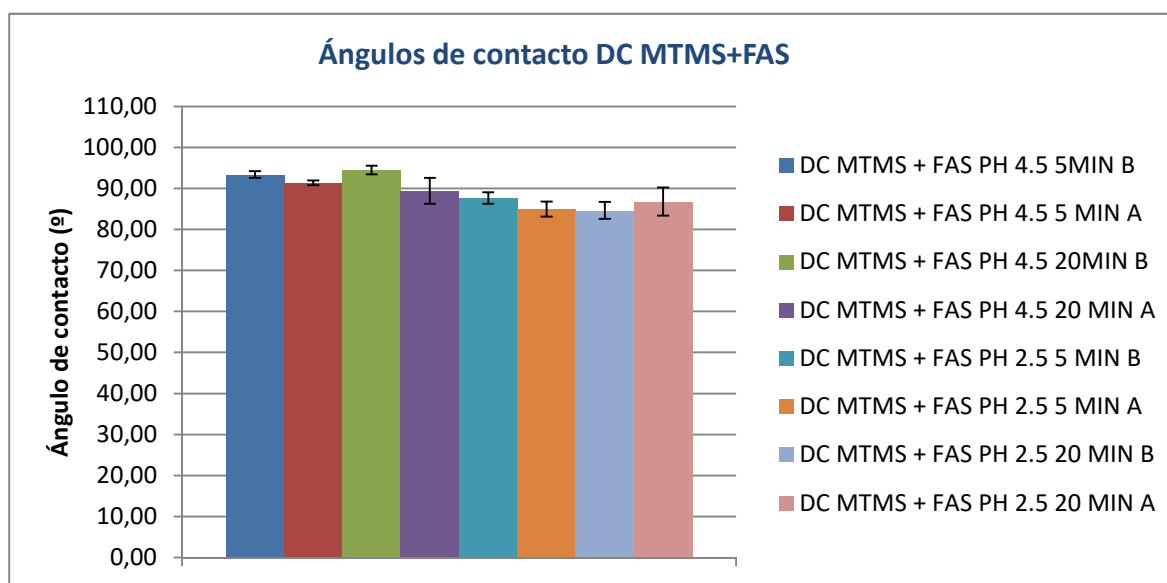
Tabla 22: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS realizados por el método de Spray-coating y secados a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|---------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| SC MTMS + FAS PH 4.5 1S A | 93,98 | 94,62 | 0,56 |
| | 94,88 | | |
| | 95 | | |
| SC MTMS + FAS PH 4.5 4S A | 95,73 | 94,74 | 1,01 |
| | 94,79 | | |
| | 93,71 | | |
| SC MTMS + FAS PH 2.5 1S A | 91,76 | 92,45 | 1,16 |
| | 91,79 | | |
| | 93,79 | | |
| SC MTMS + FAS PH 2.5 4S A | 88,72 | 87,74 | 1,06 |
| | 86,62 | | |
| | 87,88 | | |

Tabla 23: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS realizados por el método de Spray-coating y secados a 110°C.

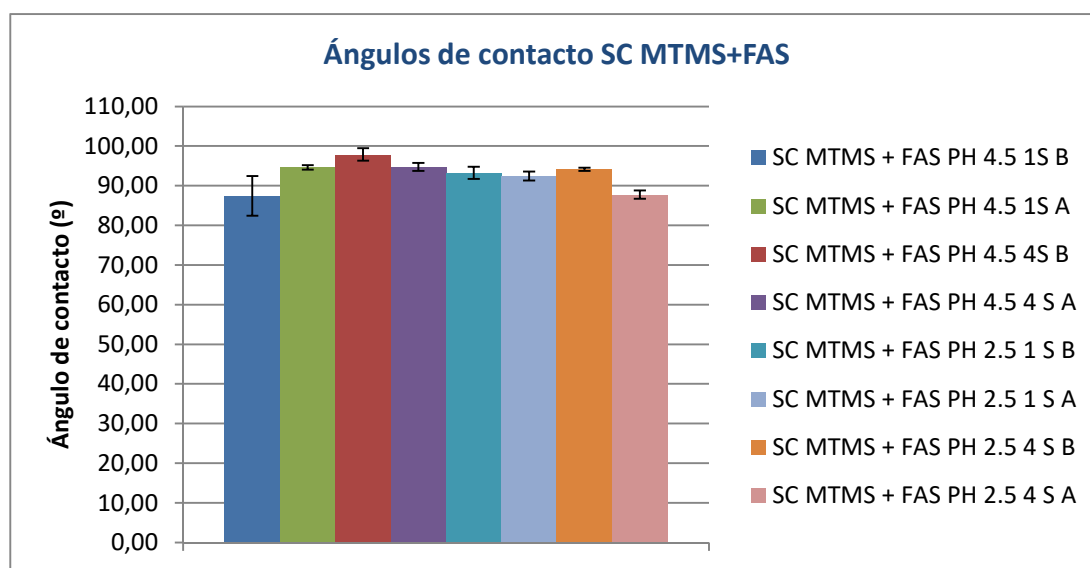
| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|---------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| SC MTMS + FAS PH 4.5 1S B | 82,42 | 87,43 | 4,98 |
| | 87,49 | | |
| | 92,38 | | |
| SC MTMS + FAS PH 4.5 4S B | 96,18 | 97,88 | 1,57 |
| | 99,28 | | |
| | 98,17 | | |
| SC MTMS + FAS PH 2.5 1S B | 91,47 | 93,23 | 1,54 |
| | 94,29 | | |
| | 93,94 | | |
| SC MTMS + FAS PH 2.5 4S B | 94,55 | 94,15 | 0,41 |
| | 94,15 | | |
| | 93,74 | | |

En las gráficas subsiguientes se representan las medias de ángulos de contacto de todas las muestras según el método de recubrimiento.



Gráfica 18: Representación de los ángulos de contacto estáticos para recubrimientos con MTMS+FAS, mediante el método dip-coating.

En la gráfica 18, se puede observar los resultados de los ángulos de contacto de los recubrimientos de los “soles híbridos” mediante dip-coating. En este caso, se contempla que los resultados son mejores que en el caso anterior, obteniendo recubrimientos hidrofóbicos en los recubrimientos tratados térmicamente con pH 4.5.



Gráfica 19: Representación de los ángulos de contacto estáticos para recubrimientos con MTMS+FAS, mediante el método Spray-coating.

En la gráfica 19, se pueden ver los ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS con deposición mediante spray-coating. Los resultados obtenidos no son satisfactorios, ya que no ha habido un aumento de hidrofobicidad respecto al dip-coating. Por otro lado, en general, los recubrimientos que se han tratado térmicamente han dado mejores resultados. Con esto se concluye que la inclusión del FAS elegido para esta opción no es el más adecuado para reducir la energía libre superficial de las películas.

8.2.3 Ángulos de contacto con nanopartículas

A continuación, se presentan los resultados conseguidos utilizando la tercera opción, y al igual que para las anteriores, se exponen los resultados de todos los recubrimientos con su media y desviación típica. Cabe resaltar, que para esta opción solo se ha podido utilizar el Spray-coating por las razones que se han explicado anteriormente.

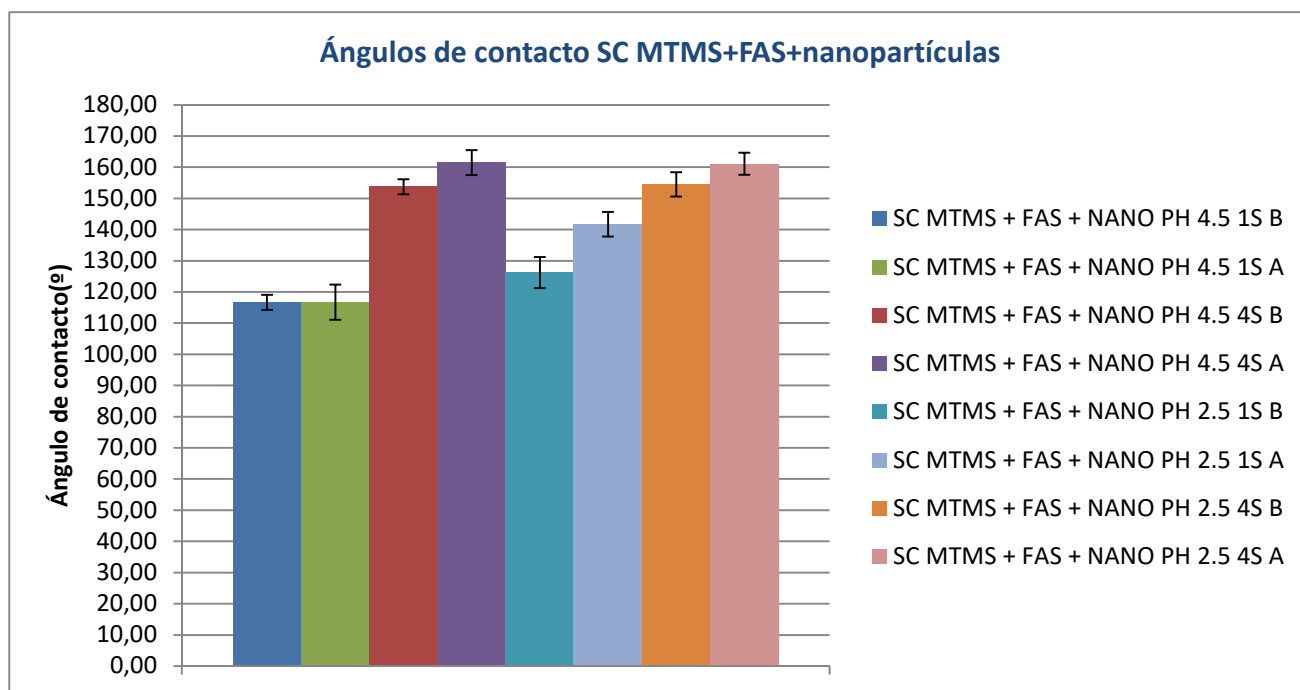
Tabla 24: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS+nanopartículas, realizados por el método de Spray-coating y secados a temperatura ambiente.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| SC MTMS + FAS + NANO PH 4.5 1S A | 115,1 | 116,73 | 5,65 |
| | 123,02 | | |
| | 112,07 | | |
| SC MTMS + FAS + NANO PH 4.5 4S A | 158,42 | 161,45 | 4,02 |
| | 166,01 | | |
| | 159,93 | | |
| SC MTMS + FAS + NANO PH 2.5 1S A | 140,92 | 141,75 | 3,95 |
| | 146,05 | | |
| | 138,29 | | |
| SC MTMS + FAS + NANO PH 2.5 4S A | 164,01 | 161,08 | 3,55 |
| | 162,1 | | |
| | 157,13 | | |

Tabla 25: Ángulos de contacto de los recubrimientos de MTMS+FAS+nanopartículas, realizados por el método de Spray-coating y secados a 110°C.

| NOMENCLATURA | MEDIDAS (°) | MEDIA (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
|----------------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| SC MTMS + FAS + NANO PH 4.5 1S B | 115,63 | 116,65 | 2,41 |
| | 114,92 | | |
| | 119,40 | | |
| SC MTMS + FAS + NANO PH 4.5 4S B | 153,04 | 153,74 | 2,45 |
| | 151,72 | | |
| | 156,46 | | |
| SC MTMS + FAS + NANO PH 2.5 1S B | 130,9 | 126,20 | 5,00 |
| | 120,95 | | |
| | 126,76 | | |
| SC MTMS + FAS + NANO PH 2.5 4S B | 150,84 | 154,51 | 3,90 |
| | 154,07 | | |
| | 158,61 | | |

Se resalta que en la tercera alternativa se ha logrado obtener recubrimientos superhidrofóbicos, siendo el mejor resultado obtenido de 161°.



Gráfica 20: Representación de los ángulos de contacto estáticos para recubrimientos con MTMS+FAS+nanopartículas, mediante el método Spray-coating.

En la gráfica 20, se observan los ángulos de contacto logrados en la tercera opción. Se destaca que todos los recubrimientos obtenidos son hidrofóbicos, e incluso algunos de ellos superhidrofóbicos, con un ángulo de contacto mayor a 150°. Por otro lado, se han obtenido mejores resultados para las deposiciones de mayor duración de exposición. Asimismo, es reseñable que al contrario de lo esperado, las portas que se han tratado térmicamente han dado ángulos de contacto menores.

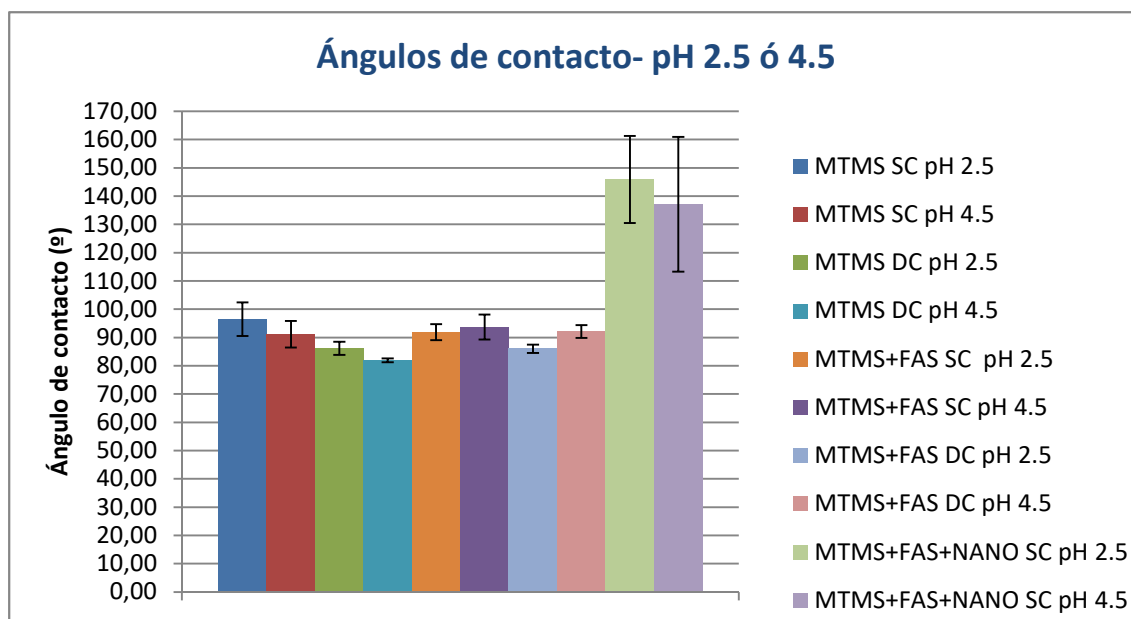
Para tener una mejor comprensión de los resultados, al igual que en la primera parte, se han representado los datos agrupados. En cada gráfica se comparan el tipo de método de recubrimiento, la solución adoptada y una de las otras tres variables: nivel de pH, tiempo de exposición, y temperatura de secado.

8.2.3.1 Influencia del pH en el ángulo de contacto

En este apartado se examina la influencia del pH a la hora de obtener recubrimientos hidrofóbicos.

Tabla 26: Ángulos de contacto de los recubrimientos comparando el nivel del pH.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO | | |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTMS SC pH 2.5 | 96,43 | 5,94 |
| MTMS SC pH 4.5 | 91,14 | 4,65 |
| MTMS DC pH 2.5 | 86,17 | 2,34 |
| MTMS DC pH 4.5 | 81,91 | 0,70 |
| MTMS+FAS SC pH 2.5 | 91,89 | 2,85 |
| MTMS+FAS SC pH 4.5 | 93,67 | 4,42 |
| MTMS+FAS DC pH 2.5 | 86,02 | 1,45 |
| MTMS+FAS DC pH 4.5 | 92,15 | 2,25 |
| MTMS+FAS+NANO SC pH 2.5 | 145,89 | 15,38 |
| MTMS+FAS+NANO SC pH 4.5 | 137,14 | 23,83 |



Gráfica 21: Representación de los ángulos de contacto de las tres alternativas de solución, en la que se compara los resultados según el nivel del pH.

En la gráfica 21, se interpretan los ángulos de contacto comparando el nivel de pH, la alternativa utilizada y el método de deposición. En primer lugar, para la alternativa 1 y alternativa 3 el nivel de pH que da mayores ángulos de contacto es el pH 2.5, en cambio, para la alternativa 2 con pH 4.5 se obtienen mejores resultados que con pH 2.5.

Siguiendo con el análisis de los resultados, se encuentra un aumento de la hidrofobicidad utilizando la técnica de spray coating, explicado por el teórico aumento de la rugosidad superficial, que posteriormente se comprueba y se analiza en el siguiente punto.

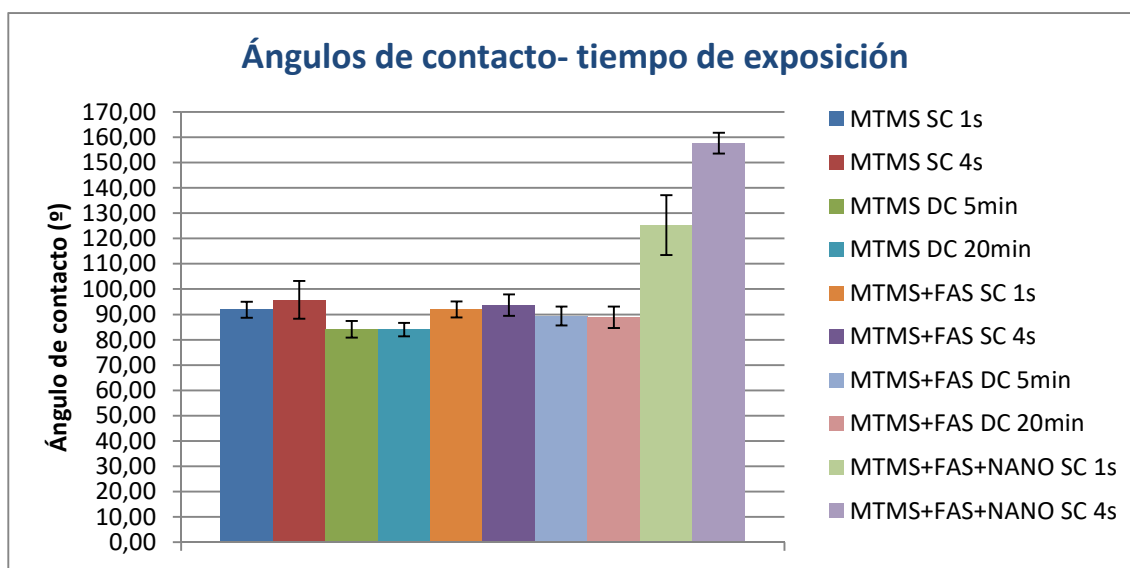
Para finalizar, no se contempla un aumento de la hidrofobicidad al utilizar soles híbridos, respecto al uso de MTMS como único precursor de partida. Se cree que puede ser debido a la poca cantidad que se ha utilizado de FAS respecto a la cantidad de MTMS, por lo que en posteriores trabajos sería un factor de estudio a tener en cuenta.

8.2.3.2 Influencia del tiempo de deposición en el ángulo de contacto

En este apartado se examina la influencia del tiempo de deposición a la hora de obtener recubrimientos hidrofóbicos.

Tabla 27: Ángulos de contacto de los recubrimientos comparando el tiempo de deposición.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO | | |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTMS SC 1s | 91,85 | 3,11 |
| MTMS SC 4s | 95,73 | 7,47 |
| MTMS DC 5min | 84,11 | 3,31 |
| MTMS DC 20min | 83,97 | 2,66 |
| MTMS+FAS SC 1s | 91,93 | 3,13 |
| MTMS+FAS SC 4s | 93,63 | 4,25 |
| MTMS+FAS DC 5min | 89,33 | 3,76 |
| MTMS+FAS DC 20min | 88,84 | 4,24 |
| MTMS+FAS+NANO SC 1s | 125,33 | 11,83 |
| MTMS+FAS+NANO SC 4s | 157,70 | 4,14 |



Gráfica 22: Representación de los ángulos de contacto de las tres alternativas de solución, en la que se compara los resultados según el tiempo de exposición.

En la gráfica 22, se comparan los resultados de los ángulos de contacto según el tiempo de exposición, para las tres alternativas y los dos métodos de recubrimiento.

En los recubrimientos con Spray-coating, se observa un aumento de la hidrofobicidad según aumenta el tiempo de esprayado. Para el caso de dip-coating, los resultados a 5 minutos y a 20 minutos, son prácticamente iguales, por lo que se confirma lo visto en la primera parte, en la que se observó que para dip-coating el número de dips (factor parecido al tiempo de inmersión) no afectaba significativamente en el ángulo de contacto.

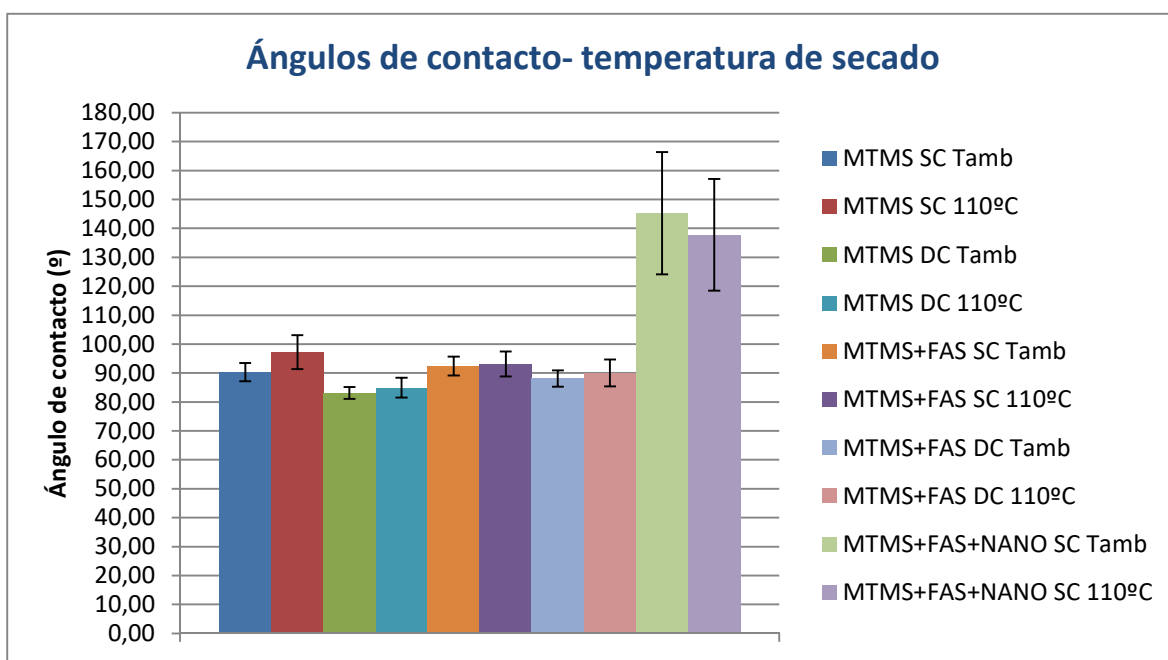
Los resultados vuelven a confirmar lo visto en la gráfica 21: Mayor hidrofobicidad con Spray-coating respecto al dip-coating, y falta de mejoría entre la primera y la segunda alternativa.

8.2.3.3 Influencia de la temperatura de secado en el ángulo de contacto

En este apartado se examina la influencia de la temperatura de secado a la hora de obtener recubrimientos hidrofóbicos.

Tabla 28: Ángulos de contacto de los recubrimientos comparando la temperatura de secado.

| TABLA DE ÁNGULO DE CONTACTO | | |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
| NOMENCLATURA | ÁNGULO DE CONTACTO (°) | DESVIACIÓN TÍPICA (°) |
| MTMS SC Tamb | 90,34 | 3,15 |
| MTMS SC 110°C | 97,23 | 5,83 |
| MTMS DC Tamb | 83,15 | 2,05 |
| MTMS DC 110°C | 84,93 | 3,43 |
| MTMS+FAS SC Tamb | 92,39 | 3,27 |
| MTMS+FAS SC 110°C | 93,17 | 4,32 |
| MTMS+FAS DC Tamb | 88,14 | 2,81 |
| MTMS+FAS DC 110°C | 90,04 | 4,68 |
| MTMS+FAS+NANO SC Tamb | 145,25 | 21,12 |
| MTMS+FAS+NANO SC 110°C | 137,78 | 19,28 |

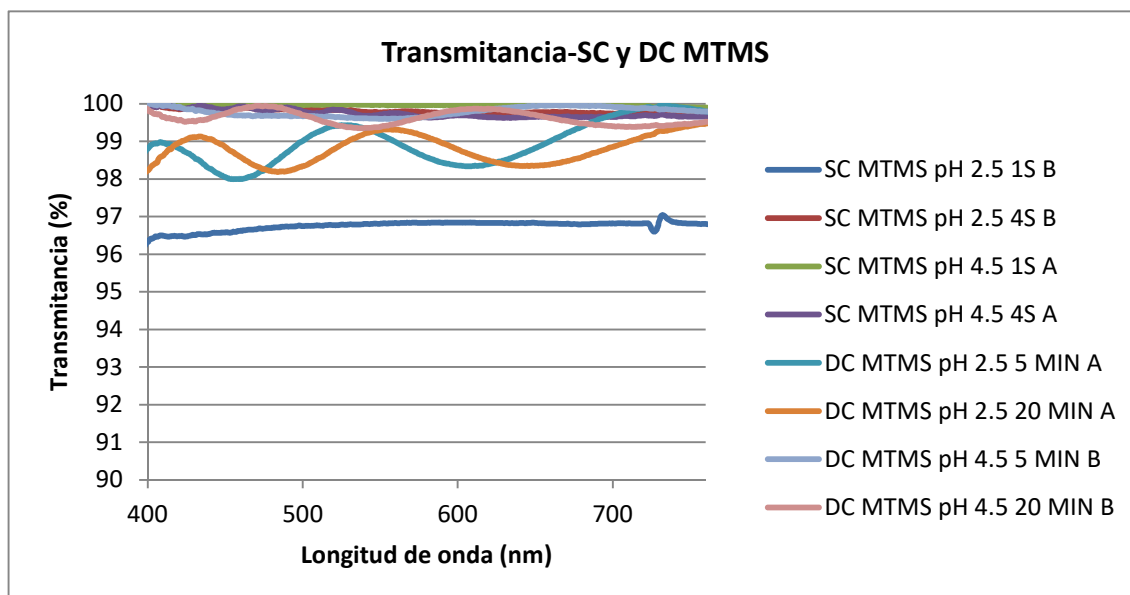


Gráfica 23: Representación de los ángulos de contacto de las tres alternativas de solución, en la que se compara los resultados según la temperatura de secado.

En la gráfica 23, se representan los ángulos de contacto comparando la temperatura de secado, la alternativa utilizada y el método de deposición. En las dos primeras alternativas, se observa que el tratamiento térmico a 110°C mejora ligeramente los resultados de ángulos de contacto, en cambio, para la tercera alternativa esto no ocurre, obteniéndose mejores ángulos de contacto para los recubrimientos secados a temperatura ambiente. Una posible explicación, podría ser un hipotético deterioro de los films al ser calentados, que sería objeto de estudio en trabajos posteriores.

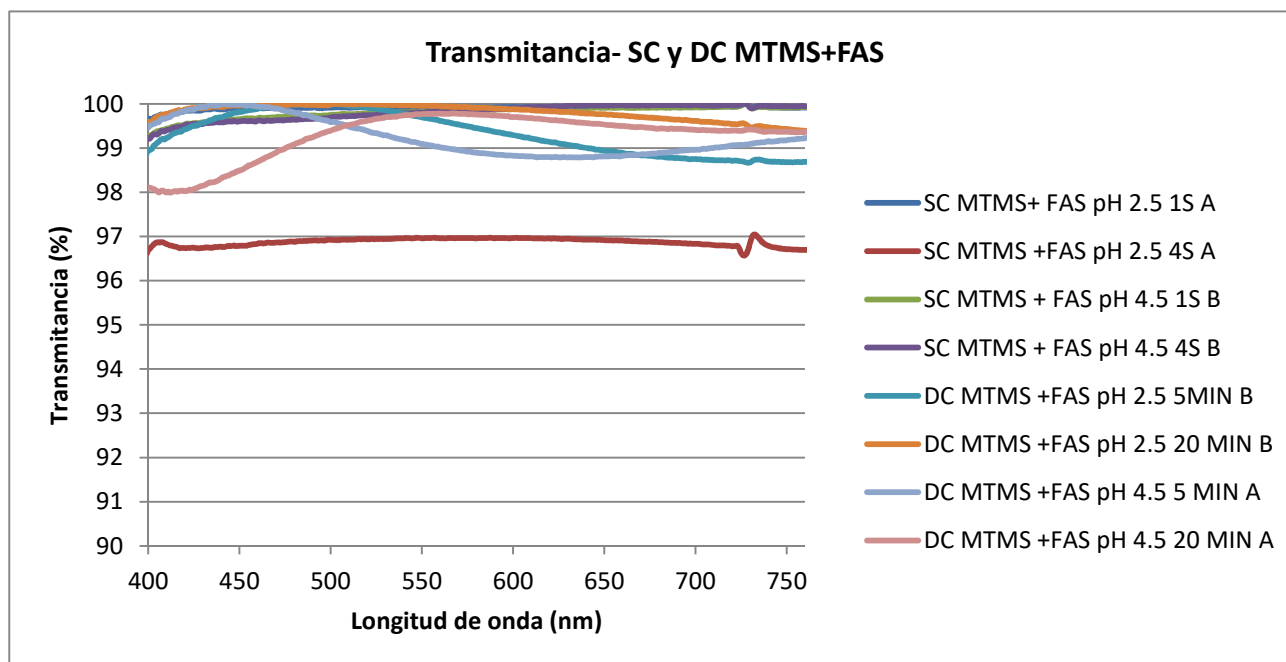
8.3 Espectroscopia UV-Vis

En este punto se presentan los resultados del estudio de espectroscopia UV-VIS de algunas de las portas de vidrio recubiertas. Cada una de las gráficas corresponde a una de las alternativas que se han seguido.

8.3.1 Transmitancia para MTMS

Gráfica 24: Representación de la transmitancia en el espectro visible, comparando la técnica de deposición para el MTMS.

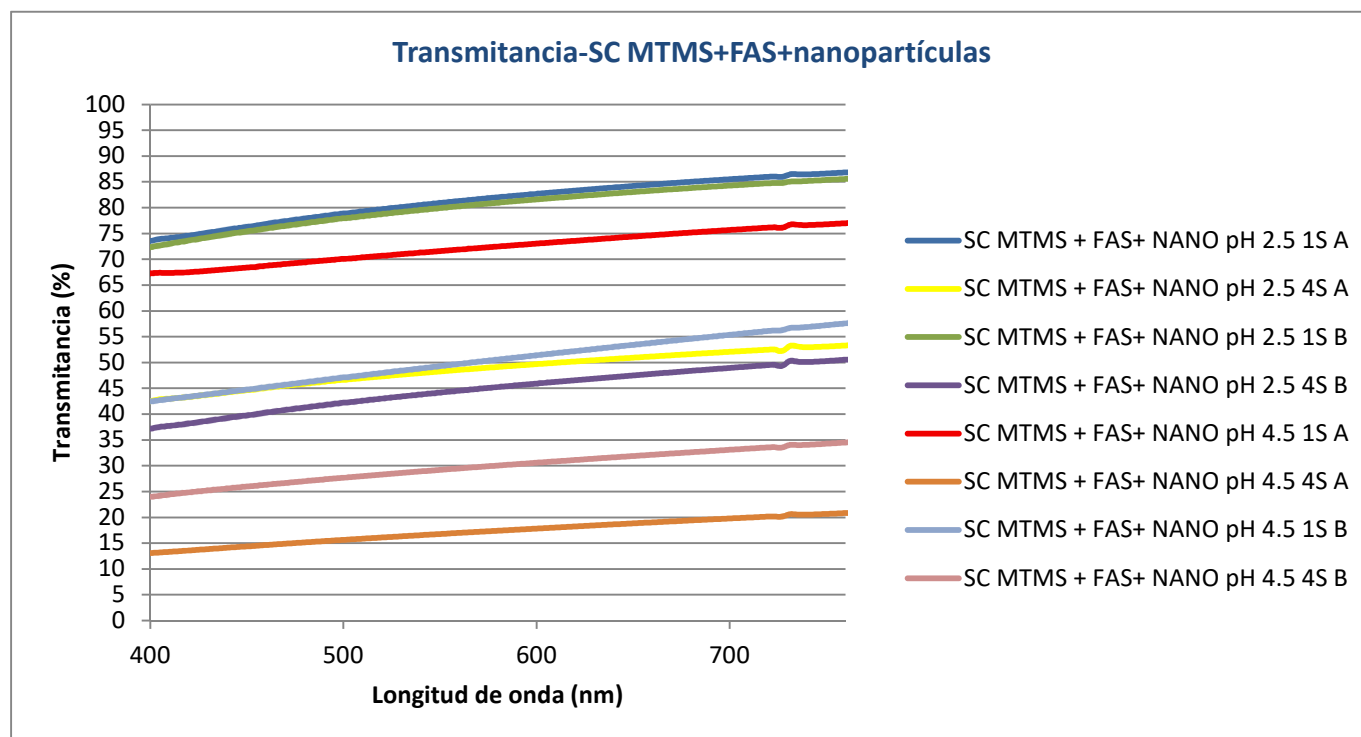
En la gráfica 24, se exponen los resultados de transmitancia en tanto por ciento de alguna de las portas recubiertas con MTMS. Se observa que se han obtenido resultados positivos, con una transmitancia mayor que el 96 %. Por otro lado, es reseñable que muchas de las muestras poseen una transmitancia muy cercana al 100 %, siendo prácticamente transparentes a la radiación electromagnética en el espectro visible. Se concluye que la primera opción es buen método para fabricar recubrimientos transparente con una transmitancia muy alta.

8.3.2 Transmitancia para MTMS+FAS

Gráfica 25: Representación de la transmitancia en el espectro visible, comparando la técnica de deposición para MTMS+FAS.

En la gráfica 25, se representan los resultados obtenidos de transmitancia para la segunda alternativa. De nuevo, se observan resultados de transmitancia muy próximos al 100 % de transmitancia, teniendo todos los recubrimientos una transmitancia mayor que el 96% al igual en la gráfica 24. Se concluye que la segunda alternativa también es un buen método para obtener recubrimientos transparentes.

8.3.3 Transmitancia para MTMS+FAS+nanopartículas



Gráfica 26: Representación de la transmitancia en el espectro visible, de las portas recubiertas por spray-coating, con MTMS+FAS+nanopartículas.

En la gráfica 26, se representan los valores de transmitancia de las 8 muestras recubiertas con soles híbridos más nanopartículas. Se observa una diferencia clara entre las muestras recubiertas con un tiempo de exposición de 1 segundo y las de 4 segundos, siendo las primeras más transparentes. Asimismo, se ha visto que ninguna de las muestras ha dado un valor de transmitancia mayor que 90%, por lo que no se consideran como transparentes a la radiación electromagnética en el espectro visible. El mejor resultado de transmitancia es de un 80% para las muestras: SC MTMS+FAS+NANO pH 2.5 1s A y SC MTMS+FAS+NANO pH 2.5 1s B.

8.4 Rugosidad superficial

En este apartado, se aportan los resultados obtenidos del estudio de AFM, realizado a las muestras recubiertas que han dado mejores resultados de ángulo de contacto en las tres alternativas y los dos métodos de recubrimiento.

8.4.1 Imágenes de AFM

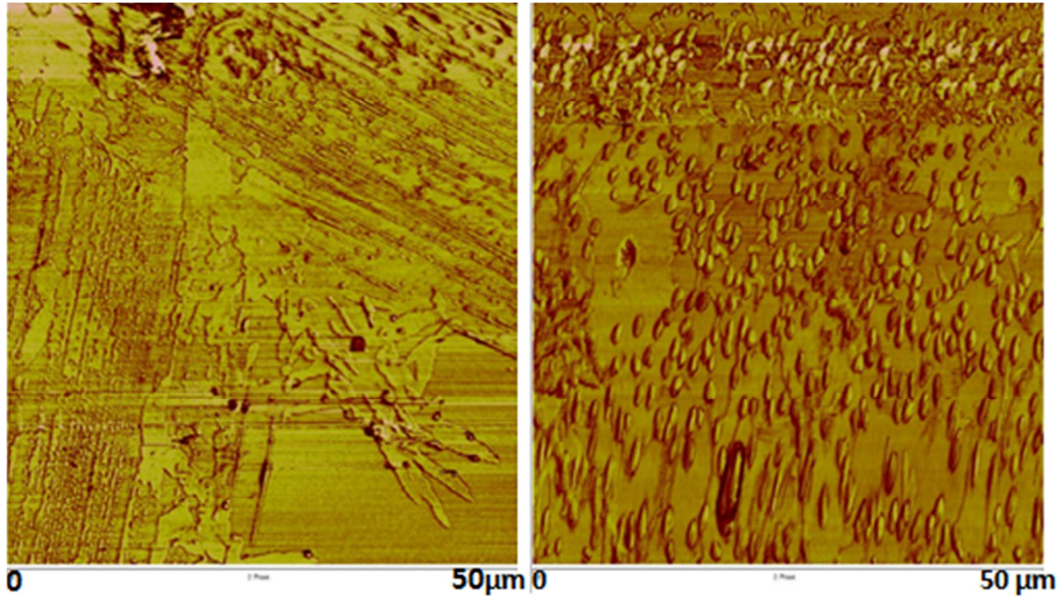


Ilustración 36: Imagen de los AFM de los recubrimientos de MTMS con los valores de ángulos contacto mayores, a la izquierda el correspondiente a la porta recubierta por dip-coating, y a la derecha el recubierto por spray-coating.

En la ilustración 36, se contemplan las imágenes de los AFM realizados a dos muestras recubiertas con el “sol” de MTMS, a la izquierda un recubrimiento por dip-coating y a la derecha otro por spray-coating. La muestra de la izquierda posee un recubrimiento con poca rugosidad y bastante disperso, con zonas con poca rugosidad. Por otro lado, el ejemplar de spray-coating tiene un aspecto más rugoso y uniforme. Esto viene a constatar que con la técnica de spray-coating se obtienen recubrimientos más rugosos.

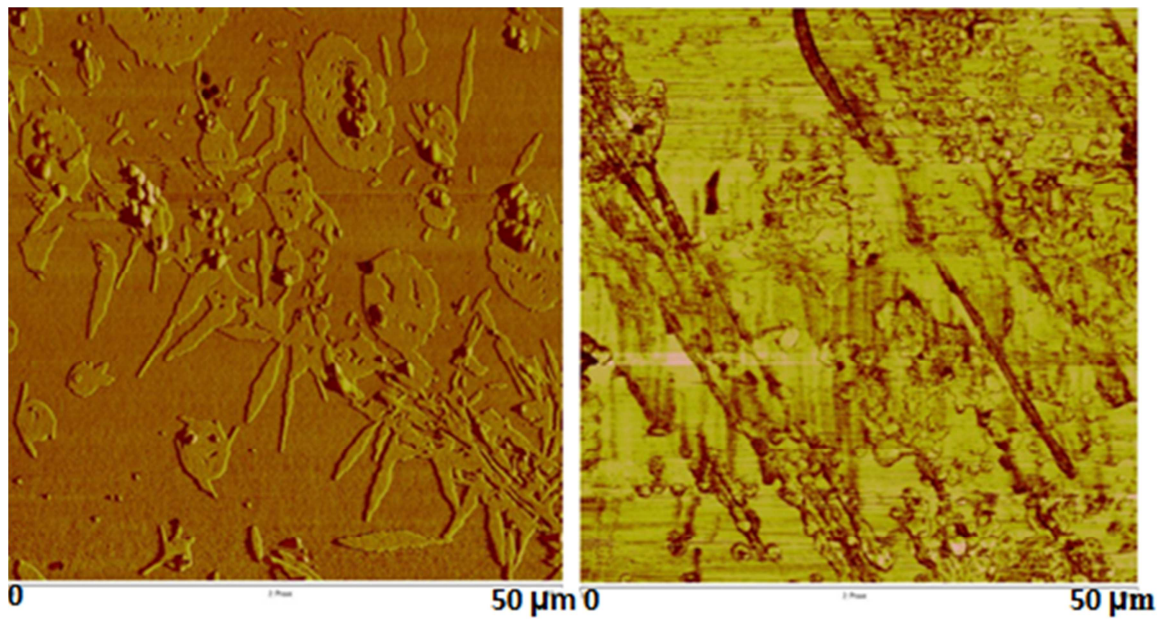


Ilustración 37: Imagen de los AFM de los recubrimientos de MTMS+FAS con los valores de ángulos contacto mayores, a la izquierda el correspondiente a la porta recubierta por dip-coating, y a la derecha el recubierto por spray-coating.

La ilustración 37 corresponde a la imagen AFM de los recubrimientos de la segunda alternativa (soles híbridos de MTMS+FAS). En esta ocasión para ambos métodos se tiene un recubrimiento pobre en rugosidad y uniformidad. Esto explica los pobres resultados obtenidos a nivel de hidrofobicidad, ya que no se ha alcanzado un recubrimiento rugoso, fruto de la falta de compatibilidad entre los dos precursores y la falta de adherencia al sustrato.

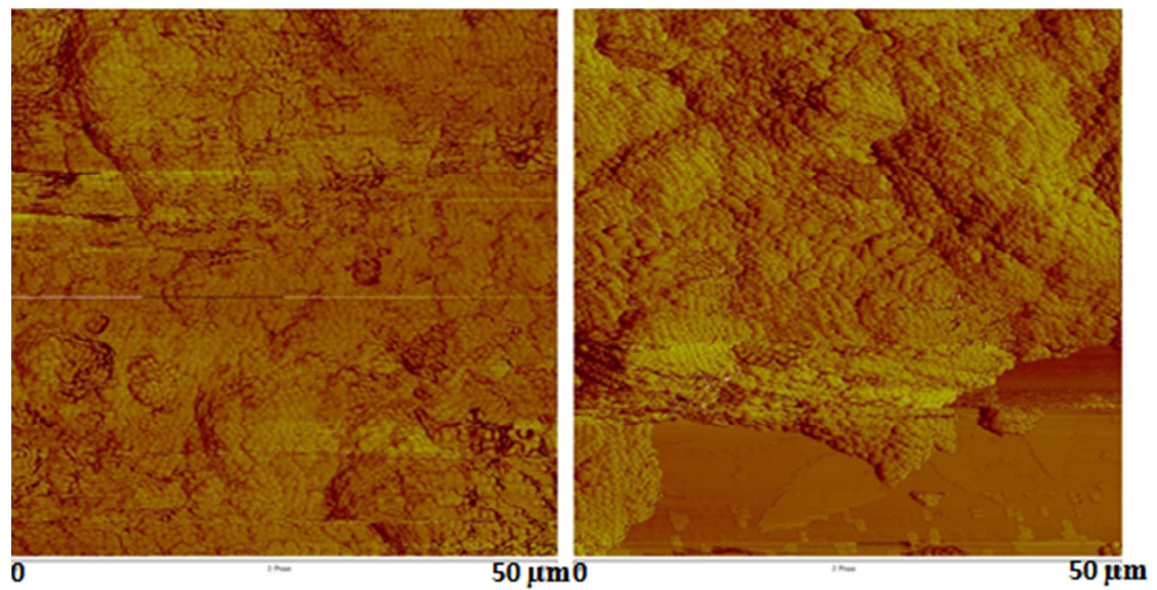


Ilustración 38: Imagen de los AFM de los recubrimientos de MTMS+FAS+nanopartículas con los valores de ángulos contacto mayores, a la izquierda el correspondiente a la porta recubierta por spray-coating en 1s, y a la derecha el recubierto con spray-coating en 4s.

La ilustración 38 corresponde a la imagen AFM de dos recubrimientos con soles híbridos más nanopartículas de 50 nm de diámetro medio. El de la izquierda pertenece a una muestra esprayada durante 1 s, y a la derecha, una muestra esprayada durante 4 s.

En las imágenes anteriores, se contemplan recubrimientos con un aspecto muy rugoso y bastante uniformes. Esta rugosidad elevada, sería la explicación del aumento sustancial en el ángulo de contacto en la tercera alternativa respecto a la primera. Cabe señalar que estos recubrimientos tienen un aspecto homogéneo, pero también, se ha observado falta de dureza y resistencia para ser considerados como recubrimientos útiles desde el punto de vista de la aplicabilidad.

8.4.2 Rugosidades superficiales

A continuación, en la tabla 29 se muestran los datos medidos de rugosidad superficial: Rq rugosidad media cuadrática y Ra rugosidad media aritmética.

Tabla 29: Medidas de las rugosidades superficiales: Rq rugosidad media cuadrática, Ra rugosidad media aritmética.

| Tabla de rugosidades | | |
|------------------------------|---------|---------|
| Muestra | Rq (nm) | Ra (nm) |
| DC MTMS pH 2.5 20 min B | 21 | 18 |
| SC MTMS pH 2.5 4s B | 182 | 129 |
| DC MTMS+FAS pH 4.5 20 min B | - | - |
| SC MTMS+FAS pH 4.5 4s B | 15 | 12 |
| SC MTMS+FAS+NANO pH 2.5 1s A | 253 | 210 |
| SC MTMS+FAS+NANO pH 2.5 4s A | 247 | 199 |

Primeramente, se destaca que no se ha podido medir la rugosidad superficial de la muestra de MTMS+FAS recubierta mediante dip-coating, de hecho la rugosidad para la muestra recubierta por spray-coating es muy pequeña. Esto se podía intuir de las imágenes AFM de las muestras que se muestran en la ilustración 37.

Siguiendo con el análisis, se puede comprobar el aumento de rugosidad superficial entre las dos técnicas, ya que en las muestras de MTMS, se pasa de una rugosidad superficial de 21 nm a 182 nm (medidas de Rq), para dip-coating y spray-coating respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto que la hipótesis inicial es correcta, es decir, el spray-coating es una técnica más eficaz que el dip-coating para obtener películas hidrofóbicas.

Por último, en las muestras de la tercera alternativa, se observa que la rugosidad del recubrimiento esprayado durante 1s es mayor que en la muestra esprayada durante 4s, siendo 253 nm y 247 nm respectivamente. Cabe recordar que las muestras esprayadas durante 4s han resultado ser más hidrofóbicas, así que estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la energía libre superficial, que es mayor cuanto mayor cantidad de sol recubre la superficie en cuestión. En este sentido, se destaca la importancia de este factor para trabajos futuros, de tal forma que consiga un equilibrio entre la rugosidad y la energía libre superficial, obteniendo recubrimientos superhidrofóbicos, pero con una rugosidad menor.

9 CONCLUSIONES

En primer lugar, respecto al nivel de pH, se ha observado que para pH 2.5 los resultados de ángulos de contacto han sido superiores que para pH 4.5, salvo en la segunda alternativa, por lo que estos resultados no sirven para definir una relación inequívoca entre el nivel de pH y la hidrofobicidad.

Respecto al tiempo de exposición, se ha comprobado que para spray-coating la hidrofobicidad aumenta con el tiempo de esprayado, en cambio, para el dip-coating no se produce cambio alguno aumentando el tiempo de inmersión. Por lo tanto, para dip-coating es mejor utilizar un tiempo de inmersión de 5 minutos, y para spray-coating el tiempo de esprayado óptimo es de 4s, ya que se obtienen ángulos de contacto mayores sin que se formen acumulaciones excesivas de líquido en el sustrato, que en consecuencia impidan la correcta adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

También se ha estudiado la conveniencia de un tratamiento térmico posterior a 110°C, y se ha visto que en general se produce un aumento del ángulo de contacto para las muestras secadas al horno, salvo para las muestras esprayadas con soles híbridos más nanopartículas. Por lo tanto, se puede considerar como un factor positivo, pero también, se debe tener en cuenta la necesidad de un posterior análisis de la causa de la pérdida de hidrofobicidad cuando se emplea nanopartículas.

En cuanto a la transmitancia, se destaca que todos los recubrimientos para la primera y segunda alternativa han resultado ser transparentes. Para los recubrimientos de la tercera alternativa, no se han conseguido recubrimientos transparentes (con una transmitancia mayor que 0.9). Cuanto mayor es el tiempo de esprayado, menor es la transmitancia que se consigue, siendo el mejor resultado obtenido de entorno al 80% para un esprayado de 1 segundo.

Respecto a la comparativa entre las dos técnicas de recubrimiento, se ha demostrado el aumento de la rugosidad superficial que se produce al usar el spray-coating, en lugar del dip-coating. Este aumento de la rugosidad, explica los mejores resultados de ángulos de contacto que se obtienen por spray-coating. De esta forma, se concluye que el spray-coating es una técnica más eficaz que el dip-coating, ya que se emplea un tiempo sustancialmente inferior, además de conseguir mejores resultados.

En la comparación de las alternativas utilizadas, se observa que las dos primeras resultan ineficaces para obtener hidrofobicidad. En la tercera alternativa, se ha visto que el empleo de nanopartículas repercute en un gran aumento del ángulo de contacto, llegando incluso a 161° para un tiempo de exposición de 4 segundos. Por otro lado, la transmitancia de las muestras recubiertas utilizando las dos primeras alternativas, es mucho más alta que en las obtenidas empleando nanopartículas. Aunando estos dos resultados, se puede concluir que el mejor recubrimiento que se ha realizado es al que le corresponde la nomenclatura SC MTMS+FAS+nano pH 2.5 1s A, con un ángulo de contacto de 141° y una transmitancia en torno a 0.8.

Por último, se concluye que los resultados son buenos, pero no son totalmente satisfactorios, porque no se ha obtenido un recubrimiento que incorpore todas las características que se han requerido inicialmente. A pesar de que se han obtenido recubrimientos superhidrofóbicos, estos no son transparentes ni tampoco resistentes, por lo que no tendrían una aplicación técnica factible.

10 PERSPECTIVA FUTURA

En el presente trabajo, se ha visto que el empleo de nanopartículas con soles híbridos es una manera eficaz para tener recubrimiento hidrofóbicos, más no transparentes. En trabajos futuros, el incorporar estas dos especificaciones técnicas, es un objetivo a conseguir. Para ello, se considera necesario el utilizar otro tipo de precursor fluorado, con una mejor solubilidad en etanol, o el empleo de otro disolvente, aunque es preferible la segunda opción debido al aspecto económico. Esto derivaría en la posibilidad de emplear una mayor proporción de precursor fluorado.

Por consiguiente, se ha observado que el tiempo de síntesis habría que bajarse de 24 horas a unas pocas horas, el tiempo suficiente para que se consiga una total homogeneización de la mezcla entre las nanopartículas y el sol híbrido con FAS. Del mismo modo, se cree oportuno realizar un futuro estudio sobre el efecto de la variación del diámetro medio de las nanopartículas en la hidrofobicidad de los recubrimientos; así como el estudio del efecto de la temperatura en el secado en este tipo de recubrimientos.

Por último, para próximos trabajos en los que se busquen recubrimientos hidrofóbicos, el proceso Sol-gel se considera como un buen medio para conseguir este objetivo, ya que es un proceso relativamente sencillo de realizar, y sobre todo con un abanico amplio de oportunidades de innovación. En este sentido, el siguiente paso está en obtener recubrimientos que tengan aplicación a nivel industrial, como evitar la formación de hielo en aeronaves en el Proyecto Helada, o los cristales autolimpiables.

11 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Lim, S. Kim, Y. Jung and S. Kim, "Fabrication and Medical Applications of Lotus-leaf-like Structured Superhydrophobic Surfaces", *Polymer Korea*, vol. 37, no. 4, pp. 411-419, 2013.
- [2] "I+D en materiales para aeronáutica", AIMPLAS · Instituto Tecnológico del Plástico, 2017. [Online]. Disponible: <http://www.aimplas.es/blog/id-en-materiales-para-aeronautica>. [Accedido: 19- Junio- 2017].
- [3] V. PURCAR, O. CİNTEZA, M. GHIUREA, A. BALAN, S. CAPRARESCU and D. DONESCU, "Influence of hydrophobic characteristic of organo-modified precursor on wettability of silica film", *Bulletin of Materials Science*, vol. 37, no. 1, pp. 107-115, 2014.
- [4] W. Li and A. Amirfazli, "Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 132, no. 2, pp. 51-68, 2007.
- [5] D. Radford, S. Challacombe and J. Walter, "Denture Plaque and Adherence of *Candida Albicans* To Denture-Base Materials in Vivo and in Vitro", *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, vol. 10, no. 1, pp. 99-116, 1999.
- [6] H. Shang, Y. Wang, S. Limmer, T. Chou, K. Takahashi and G. Cao, "Optically transparent superhydrophobic silica-based films", *Thin Solid Films*, vol. 472, no. 1-2, pp. 37-43, 2005.
- [7] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem* 28 (1936) 988.
- [8] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surface*, 6th ed., Wiley, New York, 1997.
- [9] J. Bieo, C. Marzolin, D. Quere, *Europhys. Lett* 47 (1999) 220.
- [10] "Tetraethyl orthosilicate | Sigma-Aldrich", [Sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tetraethylorthosilicate208337810411?lang=es®ion=ES>. [Accedido: 18- Junio- 2017].
- [11] "Trimethoxysilane 282626", Sigma-Aldrich, 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282626?lang=es®ion=ES>. [Accedido: 18- Junio- 2017].

- [12] "Isobutyltriethoxysilane 699713", Sigma-Aldrich, 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/699713?lang=es®ion=ES>. [Accedido: 18- Junio- 2017].
- [13] "Trimethoxy(octyl)chlorosilane 376221", Sigma-Aldrich, 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/376221?lang=es®ion=ES>. [Accedido: 18- Junio- 2017].
- [14] P. Moriones, "Síntesis y caracterización de xerogeles silíceos híbridos (RTEOS/TEOS; R= P, Ph). Separación y purificación de gases mediante cromatografía", Doctorado, Universidad Pública de Navarra, 2015.
- [15] J. D. Mackenzie, "Sol-gel research - Achievements since 1981 and prospects for the future," *J. Sol Gel Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 23-27, 2003.
- [16] T. Sasaki and K. Kamitani, "Preparation of thick and hard coating films via sol-gel process with a low temperature treatment," *J. Sol Gel Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 180-189, 2008.
- [17] J. Echeverría, Proceso sol-gel. Pamplona, 2014.
- [18] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, "Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A way to control sol-gel chemistry," *J. Non Cryst. Solids*, vol. 121, pp. 31-34, 1990.
- [19] B. S. Shukla and G. P. Johari, "Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic SiO₂ glass prepared by the sol-gel method," *J. Non Cryst. Solids*, vol. 101, pp. 263-270, 1988.
- [20] V. Matějček, K. Rose, M. Hayer, M. Pospíšilová and M. Chomát, "Development of organically modified polysiloxanes for coating optical fibers and their sensitivity to gases and solvents," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 39, pp. 438-442, 1997.
- [21] J. Estella, J. C. Echeverría, M. Laguna and J. J. Garrido, "Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, pp. 274-282, 2007.
- [22] S. Aydemir, "Effects of withdrawal speed on the microstructural and optical properties of sol-gel grown ZnO:Al thin films", *Vacuum*, vol. 120, pp. 51-58, 2015.

- [23] "Coating Services Information | Engineering360", Globalspec.com, 2017. [Online]. Disponible en: http://www.globalspec.com/learnmore/contract_manufacturing_fabrication/coating_services_finishing_services/coating_services. [Accedido: 19- Junio- 2017].
- [24] S. User, "ND-SP Ultrasonic Spray Coater", Nadetech.com, 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.nadetech.com/index.php/es/productos/ultrasonic-spray-coater>. [Accedido: 19- Junio- 2017].
- [25] "J-1100 Compact CD spectrometer » V-630 UV-VIS Spectrophotometer", Jasco.de, 2017. [Online]. Disponible en: <http://jasco.de/en/content/V-630/~nm.13~nc.407/V-630-UV-VIS-Spectrophotometer.html>. [Accedido: 18- Junio- 2017].
- [26] "Porta Objeto Vidrio Para Microscopio ", Artículo.mercadolibre.cl, 2017. [Online]. Disponible en: http://articulo.mercadolibre.cl/MLC-433924290-porta-objeto-vidrio-para-microscopio-mimall-_JM. [Accedido: 18- Junio- 2017].
- [27] "Thermo Scientific Barnstead NANOpure Diamond Ultrapure Water Systems | | 306317 | Spectrum Chemical", Spectrumchemical.com, 2017. [Online]. Disponible en: https://www.spectrumchemical.com/OA_HTML/lab-supplies-products_Thermo-Scientificsup-174sup-Barnstead-NANOpure-Diamond-Ultrapure-Water-Systems_306317.jsp?section=12558. [Accedido: 18- Junio- 2017].
- [28] H. Jeong, D. Kim, S. Lee, S. Kwon and K. Kadono, "Preparation of Water-Repellent Glass by Sol–Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 235, no. 1, pp. 130-134, 2001.
- [29] R. Lakshmi, P. Bera, C. Anandan and B. Basu, "Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol–gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings", Applied Surface Science, vol. 320, pp. 780-786, 2014.
- [30] Hu, Y.; He, H.; Ma, Y. "Preparation of Superhydrophobic SiO₂ Coating on Stainless Steel Substrate", Key Eng Mat 2012, 512-515, 1028-1031.
- [31] F.C. Jentoft, Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2004.
- [32] Q. Yu and J. Xu, "Structure and surface properties of fluorinated organic–inorganic hybrid films", Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 61, no. 1, pp. 243-248, 2011.

- [33] Y. Kim, D. Cho and W. Park, "Electrospinning of poly(dimethyl siloxane) by sol-gel method", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, no. 6, pp. 3870-3874, 2009.
- [34] R. Wankhede, S. Morey, A. Khanna and N. Birbilis, "Development of water-repellent organic-inorganic hybrid sol-gel coatings on aluminum using short chain perfluoro polymer emulsion", *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 1051-1059, 2013.
- [35] J. Estella, J. Echeverría, M. Laguna and J. Garrido, "Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 3, pp. 286-294, 2007.
- [36] H. Jeong, D. Kim, S. Lee, S. Kwon and K. Kadono, "Preparation of Water-Repellent Glass by Sol-Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 235, no. 1, pp. 130-134, 2001.
- [37] Y. Hu, H. He, Y. Ma, "Preparation of Superhydrophobic SiO₂ Coating on Stainless Steel Substrate", *Key Engineering Materials*, vol. 512-515, pp. 1028-1031, 2012.
- [38] X. Zhang, X. Song, J. Li and W. Yin, "Preparation of Modified Silica Sol, the Mechanism Analysis and the Applied Research", *Applied Mechanics and Materials*, vol. 687-691, pp. 4319-4322, 2014.
- [39] D. Ebert and B. Bhushan, "Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 368, no. 1, pp. 584-591, 2012.
- [40] "Trimethoxymethylsilane 246174", Sigma-Aldrich, 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/246174?lang=es®ion=ES>. [Accedido: 19- Junio- 2017].
- [41] "Trimethoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane 91877", Sigma-Aldrich, 2017. [Online]. Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/91877?lang=es®ion=ES>. [Accedido: 19- Junio- 2017].
- [42] R. Lakshmi, P. Bera, C. Anandan and B. Basu, "Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings", *Applied Surface Science*, vol. 320, pp. 780-786, 2014.

- [43] R. Lakshmi, T. Bharathidasan and B. Basu, "Superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings with enhanced hardness", *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 24, pp. 10421-10426, 2011.